



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類6 H01L 35/14, 21/44, 35/34, 29/43, 21/28		A1	(11) 国際公開番号 WO99/22411
			(43) 国際公開日 1999年5月6日(06.05.99)
(21) 国際出願番号 PCT/JP98/03642		(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 住友特殊金属株式会社 (SUMITOMO SPECIAL METALS CO., LTD.)(JP/JP) 〒541-0041 大阪府大阪市中央区北浜4丁目7番19号 Osaka, (JP)	
(22) 国際出願日 1998年8月14日(14.08.98)		(74) 代理人 弁理士 押田良久(OSHIDA, Yoshihisa) 〒104-0061 東京都中央区銀座三丁目3番12号 銀座ビル Tokyo, (JP)	
(30) 優先権データ 特願平9/309933 1997年10月24日(24.10.97) JP 特願平10/134354 1998年4月28日(28.04.98) JP		(81) 指定国 AU, BR, CA, CN, ID, IL, JP, KR, MX, SG, US, VN, ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(71) 出願人 ; および (72) 発明者 春山俊一(HARUYAMA, Shunichi)(JP/JP) 〒563-0017 大阪府池田市伏尾台3丁目5-8 Osaka, (JP) (72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 山下 治(YAMASHITA, Osamu)(JP/JP) 〒567-0046 大阪府茨木市南春日丘5-5-44 Osaka, (JP) 貞富信裕(SADATOMI, Nobuhiro)(JP/JP) 〒567-0035 大阪府茨木市見付山1-10-16 Osaka, (JP)		添付公開書類 国際調査報告書	
(54)Title: SILICON BASED CONDUCTIVE MATERIAL AND PROCESS FOR PRODUCTION THEREOF			
(54)発明の名称 シリコン系導電材料とその製造方法			
(57) Abstract A silicon based conductive material based on a semiconductor silicon and having an electric resistivity of 10^{-3} ($\Omega \cdot m$) or less at ambient temperature, which has been unattainable heretofore, while facilitating production and handling. An electric resistivity of 10^{-6} ($\Omega \cdot m$) or less, which is common for conductors, can be realized by adding relatively large quantities of various kinds of elements to silicon. The conductive material can be provided in a semiconductor silicon substrate in a desired pattern by ion beam implantation and patterning. It can be employed not only in the form of a substrate, a rod or a wire, but also in the form of fine particles dispersed in a resin or glass to be employed in various applications requiring conduction, including a conductive sheet material.			
		<p>A</p>	
		<p>B</p>	

(57)要約

この発明は、半導体Siを主体とする材料で、容易に製造でき、取扱いが簡単で、従来実現されていなかった常温時の電気抵抗率が $10^{-3}(\Omega \cdot m)$ 以下のシリコン系導電材料の提供を目的とし、シリコンに種々の元素を比較的多量に含有させることにより、導体として一般的な $10^{-6}(\Omega \cdot m)$ 以下の電気抵抗率を実現でき、イオンビームで注入、パターンニングして半導体Si基板内に所要のパターンで配設したり、基板、棒材、線材化はもちろんのこと、さらに微粒子化して樹脂やガラス内に分散させて導電シート材にも適用可能で、導通が要求されるあらゆる用途に適用可能となる。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン	SG	シンガポール
AL	アルバニア	FI	フィンランド	LK	スリ・ランカ	SI	スロヴェニア
AM	アルメニア	FR	フランス	LR	リベリア	SK	スロヴァキア
AT	オーストリア	GA	ガボン	LS	レソト	SL	シエラ・レオネ
AU	オーストラリア	GB	英国	LT	リトアニア	SN	セネガル
AZ	アゼルバイジャン	GD	グレナダ	LU	ルクセンブルグ	SZ	スワジランド
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	TD	チャード
BB	バルバドス	GH	ガーナ	MC	モナコ	TG	トーゴ
BE	ベルギー	GM	ガンビア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BF	ブルキナ・ファソ	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BG	ブルガリア	GW	ギニア・ビサウ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国	TR	トルコ
BJ	ベナン	GR	ギリシャ	ML	マリ	TT	トリニダード・トバゴ
BR	ブラジル	HR	クロアチア	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
BY	ベラルーシ	HU	ハンガリー	MR	モーリタニア	UG	ウガンダ
CA	カナダ	ID	インドネシア	MW	マラウイ	US	米国
CF	中央アフリカ	IE	アイルランド	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
CG	コンゴ	IL	イスラエル	MY	マレーシア	VN	ヴェトナム
CH	スイス	IN	インド	NE	ニジェール	YU	ユーゴスラビア
CI	コートジボアール	IS	アイスランド	NL	オランダ	ZA	南アフリカ共和国
CM	カメルーン	IT	イタリア	NO	ノルウェー	ZW	ジンバブエ
CN	中国	JP	日本	NZ	ニュージーランド		
CU	キューバ	KE	ケニア	PL	ポーランド		
CY	キプロス	KG	キルギスタン	PT	ポルトガル		
CZ	チェコ	KP	北朝鮮	RO	ルーマニア		
DE	ドイツ	KR	韓国	RU	ロシア		
DK	デンマーク	KZ	カザフスタン	SD	スーダン		
EE	エストニア	LC	セントルシア	SE	スウェーデン		

明細書

シリコン系導電材料とその製造方法

技術分野

この発明は、シリコンに種々の元素を比較的多量に含有させた新規なシリコン系導電材料に係り、シリコン基板にP、B、Alなどをイオンビームで注入、パターンニングして所要の導通を実現することで、基板やチップ等の小型化と生産性を向上させたり、シリコン系導電材料を板や棒材に加工して接続端子、接点等に利用でき、あるいは微粒子化して樹脂やガラス内に分散させて導電シート材にするなど、導電性を必要とするあらゆる用途に適用可能な新規なシリコン系導電材料に関する。

背景技術

導電材料としては、半導体デバイスや各種電子・電気機器の配線等の導電線材の用途には、電気抵抗の小さいこと、耐食性や機械的性質に優れ、接続性が容易なこと、等の特性が要求され、CuやAlを初め、Cu系合金、Al系合金、種々の合金が多用されてきた。

半導体リードフレーム材に代表される導電板、条材料のリードフレーム材は、パッケージ材料に応じて種々合金が採用され、Fe-Ni系、Cu-Fe系、Cu-Sn系、Cu-Zr系等が使用されている。

導電性、耐アーク性、耐摩耗性が要求される接点材料として、Cu系、炭素系、銀系、金系、白金族系等の種々の合金材料が使用されている。

絶縁体であるプラスチックに導電性を持たせて静電防止のため利用されている導電プラスチックは、その導電化の方法として、樹脂にカーボンブラック、カーボン繊維、金属粉末や繊維を混入する方法が取られている。

今日の各種電子・電気機器は、抵抗器、コンデンサ、ダイオード、トランジスタをチップ化して実装密度を向上させて、小型軽量化を図ってきたが、さら

にチップ・イン・チップ技術が進み、高密度実装が可能になり、いわゆるプリント配線も高密度化され、例えば、 $20\mu\text{m}$ 以下の銅箔が使用されたり、ワイヤーボンディングも極細線化されてきた。

チップ・イン・チップをさらに進めるために、多層薄膜回路が提案されており、線幅 $3\mu\text{m}$ 以下、膜厚 $0.1\mu\text{m}$ 以下の導通用薄膜を成膜し、層間の絶縁膜のスルーホールによって3次元配線を実現するものである。導通用薄膜としてはAl膜が用いられ、CPU用としてはCu膜の実用化が進められている。

半導体デバイスや各種電子・電気機器の配線等の導電線材には、金属や合金が用いられているが、多層薄膜回路以外では実装用基板や半導体チップに接続できるように板材、条材、線材として用いられるため、小型軽量化あるいは高細密化や高密度化の障害となっている。

発明者らは、半導体デバイス用基板として一般的なシリコン基板など、チップ上で導電ワイヤー等を用いることなく、所要の導電を確保できれば、デバイスなどをより薄く小さくでき、部品点数の削減を実現できる他、一枚の基板に種々のデバイスをより小さく実装できると考えた。

半導体は、一般に常温で電気抵抗率 ρ が $10^{-2} \sim 10^9 (\Omega \cdot \text{m})$ であるとされており、シリコンはダイヤモンド構造の半導体で電気抵抗率 ρ が $2.3 \times 10^5 (\Omega \cdot \text{m})$ であるが、不純物としてBやPを添加することにより、P型半導体、N型半導体となすことができ、使用温度範囲が広く半導体として電流制御できるため、今日、デバイスとして多用されている。このpn制御が行われるシリコンへの不純物のドーピング量は僅か1万分の1程度であるが、これ以上のドーピングはpn制御が不能となることが知られている。

一方、Siに多量の不純物を導入すると金属化することが知られており、1981年12月14日付けの"PHYSICAL REVIEW LETTERS"の1758~1761頁、T.F.Rosembaum、R.F.Milliganらの「Low-Temperature Magnetoresistance of a Disordered Metal(不規則金属の極低温磁気抵抗効果)」には、金属Si-Pの

100mKにおける磁気抵抗効果の研究が報告され、3mKの温度での臨界密度が $n_c = 3.74 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 、電気抵抗率 ρ が $2 \times 10^{-2} (\Omega \cdot \text{m})$ であると報告されている。

また、近年、MOSFETの製造に際して、素子内の抵抗を下げるために、ソースドレインの拡散層表面とゲート電極上にシリサイド層を形成するシリサイド技術が開発され、 TiSi_2 、 NiSi 、 CoSi_2 等の材料が検討されている。

上述のシリコン半導体自体、金属Si-P、シリサイドの電気抵抗率 ρ はいずれもが、 $10^{-2} (\Omega \cdot \text{m})$ の半導体の域を出ず、いわゆる導通を取るための導体にはなり得なかった。

しかし、上述のごとく、例えば一枚のガラス基板に多結晶Si-TFTを形成し、その周囲の基板上にマイクロプロセッサなどの各種デバイスを形成できれば、システムの一体化が可能になるが、ガラス基板に成膜する素材自体、特に金属以外のSi系材料で導通を確保できれば、より実装が容易になると考えられる。

発明の開示

この発明は、半導体Siを主体とする材料で、容易に製造でき、取扱いが簡単で、従来実現されていなかった常温時の電気抵抗率が $10^{-3} (\Omega \cdot \text{m})$ 以下、さらには導体として一般的な $10^{-6} (\Omega \cdot \text{m})$ 以下の電気抵抗率を実現でき、半導体Si基板内に所要のパターンで配設したり、基板、棒材、線材化はもちろんのこと、さらに微粒子化して樹脂やガラス内に分散させて導電シート材にも適用可能で、導通が要求されるあらゆる用途に適用可能なシリコン系導電材料の提供を目的としている。

発明者らは、半導体Siを主体とする材料で、従来実現されていなかった常温時の電気抵抗率が $10^{-3} (\Omega \cdot \text{m})$ 以下、あるいはさらに $10^{-6} (\Omega \cdot \text{m})$ 以下を実現できる材料を目的に種々検討するに際し、従来、Si単体に各種不純物元素を添加すると、その量の増加とともにエネルギー状態密度は低下し、ゼーベック係数も単

調に減少すると考えられていた、すなわち、キャリアー濃度の増加とともにバンドギャップ中の不純物レベルのバンド幅が増加するために、結果的にエネルギー状態密度が下がってゼーベック係数が低下すると考えられていたこと

(A.F.Joffe: Semiconductor Thermoelements and Thermoelectric Cooling (infosearch, London, 1957)に着目し、検討を加えた。

そこで発明者らは、キャリアーがある所定の濃度になれば、キャリアーである電子あるいは正孔の間に電子相関または正孔相関が働き、逆にキャリアーが半導体中で局在化してキャリアーのエネルギー状態密度は高くなるのではないかと、すなわち、アンダーソン局在(P.W.Anderson: Phys. Rev., 102(1958)1008)を起こすのではないかと考えた。つまりキャリアー濃度をある所定の密度まで増加させても電気抵抗は低下し続けるが、ゼーベック係数はあるキャリアー濃度で急激に増加して、結果的に性能指数が飛躍的に増大するのではないかと考えた。

発明者らは、上記の仮説に基づきSi単体に3族元素や5族元素を添加することにより、従来から知られるSi-Ge系、Fe-Si系の熱電変換材料に比べ、ゼーベック係数が同等以上、あるいは所定のキャリアー濃度で極めて高くなることを知見し、Si単体が有する本質的な長所を損ねることなく、上記の仮説の妥当性を後述の種々の実験によって確認し、さらに熱電変換材料として望ましい組成や組織を知見した。

また、発明者らは、前記仮説に基づき新規なSi系熱電変換材料の知見とともに、Siに3族元素や5族元素以外の元素で、種々P型半導体となすための元素、またN型半導体となすための元素を添加してSi系材料を作製し、その元素添加量とキャリアー濃度、電気抵抗の関係を調査検討した結果、上記の種々の添加元素を添加してキャリアー濃度を調整することにより電気抵抗を下げる事が可能で、例えば、Zn、B、P、Al、Ga、Nd、Yなどを0.001原子%以上含有させると、電気抵抗率 ρ が

$1 \times 10^{-3}(\Omega \cdot m)$ 以下のP型半導体となり、さらには1原子%以上含有させると、 $1 \times 10^{-6}(\Omega \cdot m)$ 以下、好適な例では $1 \times 10^{-7}(\Omega \cdot m)$ 以下の導電材料となることを知見した。

さらに発明者らは、添加元素としては、SiをP型半導体となすための添加元素として知られている、添加元素

A(Be,Mg,Ca,Sr,Ba,Zn,Cd,Hg,B,Al,Ga,In,Tl)、遷移金属元素 $M_1(M_1;Y,Mo,Zr)$ の各群であり、SiをN型半導体となすための添加元素として知られている、添加元素B(N,P,As,Sb,Bi,O,S,Se,Te)、遷移金属元素

$M_2(M_2;Ti,V,Cr,Mn,Fe,Co,Ni,Cu,Nb,Ru,Rh,Pd,Ag,Hf,Ta,W,Re,Os,Ir,Pt,Au)$ 、但しFeは10原子%以下)、希土類元素

RE(RE;La,Ce,Pr,Nd,Pm,Sm,Eu,Gd,Tb,Dy,Ho,Er,Yb,Lu)の各群があり、これらの元素の単独又は複合添加化が特に有効で、さらには上記以外のいずれの元素であっても、同様に導電材料となることを知見した。

また、発明者らは、先に知見した熱電変換材料として望ましい組成や組織状態は、導電材料としても良好な特性を発揮できることを知見し、さらに検討を加えた結果、電気抵抗率 ρ の低減を目的とすると、Siへの添加元素には適用外の元素はなく、また選択した元素に応じて最適添加量が異なり、複合する場合はさらにこの範囲が変化する傾向にあること、選択した元素に応じた添加量で金属化あるいは化合物化させない範囲並びに製造方法にて製造することにより、組織状態にかかわらず任意の電気抵抗率 ρ あるいは $10^{-7}(\Omega \cdot m)$ クラスの導電性材料が得られること、特にイオン注入法を用いてSi基板に自由に導電ラインを設けることが可能であることを知見し、この発明を完成した。

一方、発明者らは、Siに種々の元素をドーブし、キャリア濃度を $10^{17} \sim 10^{21}(M/m^3)$ にした比抵抗の小さなシリコン系導電材料を得るために、できる限り添加元素の添加量が所定の成分になるように元素の添加方法を種々検討した結果、予め予定添加元素とSiの化合物を作製して、化合物の形でSi単体

に添加して溶解することにより、添加化合物の融点をSiの融点に近づけて成分ずれを少なくできることを知見した。

すなわち、Si半導体中のキャリア濃度を制御する際の添加元素として、例えば、B、Al、Ga、In、Tl等の3族、N、P、As、Sb、Bi等の5族、あるいはBe、Mg、Ca、Sr、Ba等の2族、Zn、Cd、Hg等の2_B族、O、S、Se、Te、Po等の6族の元素をドーピングするに際し、Al₄Si、B₄Si、Mg₂Si、Ba₂Si、SiP、SiO₂、SiS₂、Si₃N₄などのSi系化合物を用いて溶解することにより、より均一により精度よくキャリア濃度が制御できることを知見し、さらに純度の低いSi原料の使用可否を検討した結果、純度3Nの原料でも十分使用できることを知見した。

さらに発明者らは、シリコン系導電材料の比抵抗をさらに低減することを目的に種々検討した結果、半導体バルク中に微細な半導体結晶粒子相と不連続的な金属伝導粒界相を作り出すことで前記問題を解決できると想定した。ここで、この金属伝導粒界相とは $10^{18}(\text{M}/\text{m}^3)$ 以上のキャリア濃度を有するMott転移を起こした金属相あるいは半金属相のことである。

そこで、発明者らは、粉末冶金的手法では焼結後に半導体結晶粒子中に添加元素が大量に残存するために、半導体相と金属伝導粒界相が不明確になり、半導体相の電気抵抗率が低下してしまうと考え、アーク溶解法により半導体結晶粒子相と金属伝導粒界相が明確に分離できるように検討した。

発明者らは、Si半導体の電気抵抗率を下げるために、P型半導体はSi単体に2族、3族元素を添加し、またN型半導体はSi単体に5族、6族元素を添加した後、それぞれアルゴン雰囲気中でアーク溶解した直後に、例えば上から冷し金で押さえて急冷して、平均結晶粒径が $0.1\mu\text{m}\sim 5\mu\text{m}$ の微細な結晶粒径を有する材料を作製し、これらの電気抵抗を調べた結果、Si単体への各種元素の合計添加量が0.001原子%未満ではSi半導体バルク中の結晶粒界には添加元素はほとんど析出しないので、電気抵抗率は高いが、それが0.001原子%を超えると結

晶粒界に添加元素が一部析出し始めて電気抵抗率が低下し、さらに1.0原子%を超えるとその析出効果により電気抵抗率が著しく低下することを知見した。

すなわち、この発明は、Siに、少なくとも他元素の1種を0.001原子%以上、例えば0.1原子%~25原子%、あるいは選択した元素の種類あるいは複合する場合に応じて25原子%以上、同様に前述したP型半導体またはN型半導体となすための添加元素グループより選択した元素の種類あるいは複合する場合に応じて好ましくは0.5原子%~20原子%含有し、電気抵抗率 ρ が $1 \times 10^{-3}(\Omega \cdot m)$ 以下、好適例では $1 \times 10^{-6}(\Omega \cdot m)$ 以下の特性が得られるシリコン系導電材料である。

この発明によるシリコン系導電材料は、溶解後に種々の方法で急冷することにより、半導体結晶粒子相とバルク中で分散する金属又は半金属の伝導体結晶粒界相とからなり、良好な導電特性を得ている。

また、この発明によるシリコン系導電材料は、イオン注入法などによって、他元素原子がSiの格子間にほぼ分散したことにより、良好な導電特性を得ている。

図面の説明

図1Aはアーク溶解後急冷したこの発明によるシリコン系導電材料中の結晶組織を示す模式図、図1Bはアーク溶解後急冷しなかった半導体中の結晶組織を示す模式図である。

図2はアーク溶解後急冷しなかった材料中の結晶組織を示す断面EPMA分析写真図(倍率100倍)であり、図2Aは無添加、図2BはAlを1.0wt%添加したP型半導体、図2CはAlを3.0wt%添加したP型半導体を示す。

図3はアーク溶解後急冷したこの発明によるシリコン系導電材料中の結晶組織を示す断面EPMA分析写真図(倍率100倍)であり、図3Aは無添加、図3BはAlを1.0wt%添加したP型半導体、図3CはAlを3.0wt%添加したP型半導体を示す。

図4はアーク溶解後急冷しなかった材料中の結晶組織を示す断面EPMA分析写真図(倍率100倍)であり、図4Aは無添加、図4BはPを1.0wt%添加したN型半導体、図4CはPを3.0wt%添加したN型半導体を示す。

図5はアーク溶解後急冷したこの発明によるシリコン系導電材料中の結晶組織を示す断面EPMA分析写真図(倍率100倍)であり、図5Aは無添加、図5BはPを1.0wt%添加したN型半導体、図5CはPを3.0wt%添加したN型半導体を示す。

図6はアーク溶解の急冷方法の一例を示す説明図である。

発明を実施するための最良の形態

この発明において、添加する元素は、前述したSiをP型半導体、N型半導体にするためのいずれの元素も、あるいはそれ以外の元素であってもよく、特に限定はしないが、あまりイオン半径の異なる元素を添加すると、ほとんどが粒界相に析出してしまうので、イオン半径はSiのそれに比較的近い元素が好ましく、Si単体への単独あるいは各種元素の合計添加量が0.001原子%未満では、Si半導体バルク中の結晶粒界には添加元素はほとんど析出せず、電気抵抗率は低下しないため、0.001原子%以上添加する。但し、添加元素によっては、0.001原子%程度では所望の十分な電気抵抗率が得られない場合もあり、好ましくは、0.1原子%以上、さらに0.5原子%以上、望ましく1原子%以上である。

この発明において、添加する元素の添加量の上限は特に限定しないが、半導体バルク中に微細な半導体結晶粒子相と不連続的な金属伝導粒界相を作り出すことが可能な元素とその最適添加量、あるいは組合せ元素とその添加量については種々のケースがあり、また添加量が多すぎると添加元素がSi原子と結晶中で一部置換されずに、別の結晶相を析出して抵抗値が低減できないため、抵抗値の低減を目的に適宜選定する必要がある。特に、複合して添加する場合は、

好ましい添加量が単独添加の場合と異なる添加量となる場合があり、抵抗値の低減を目的に適宜選定する必要がある。

例えば、SiをP型半導体となすための添加元素として、添加元素A(Be,Mg,Ca,Sr,Ba,Zn,Cd,Hg,B,Al,Ga,In,Tl)、遷移金属元素 M_1 (M_1 :Y,Mo,Zr)の各群であり、SiをN型半導体となすための添加元素、添加元素B(N,P,As,Sb,Bi,O,S,Se,Te)、遷移金属元素 M_2 (M_2 :Ti,V,Cr,Mn,Fe,Co,Ni,Cu,Nb,Ru,Rh,Pd,Ag,Hf,Ta,W,Re,Os,Ir,Pt,Au、但しFeは10原子%以下)、希土類元素RE(RE:La,Ce,Pr,Nd,Pm,Sm,Eu,Gd,Tb,Dy,Ho,Er,Yb,Lu)の各群があり、これらの単独あるいはそれらの複合添加によってキャリア濃度をある範囲、 $10^{17} \sim 10^{21}(\text{M}/\text{m}^3)$ となるように元素の選定とその添加量を調整して、電気抵抗率の低下を図ることが可能である。

上述の元素の選定とその添加量の選定にてキャリア濃度を制御して電気抵抗率の低下を図る場合、P型半導体となすための添加元素とN型半導体となすための添加元素とをそれぞれ10原子%以下、総量で20原子%以下含有させて、 $10^{17} \sim 10^{21}(\text{M}/\text{m}^3)$ の範囲に制御することが好ましい。

また、元素の選定とその添加量を調整してキャリア濃度を $10^{21}(\text{M}/\text{m}^3)$ 以上にすることも可能であり、目的とする電気抵抗率に応じて選定できる。

また、この発明において、SiにP型又はN型半導体となすための種々の元素をドーブし、キャリア濃度を $10^{17} \sim 10^{21}(\text{M}/\text{m}^3)$ に調整するため、例えば、B,Al,Ga,In,Tl等の3族,N,P,As,Sb,Bi等の5族、あるいはBe,Mg,Ca,Sr,Ba等の2族,Zn,Cd,Hg等の2_B族,O,S,Se,Te,Po等の6族の元素をドーブするに際し、 Al_4Si 、 B_4Si 、 Mg_2Si 、 Ba_2Si 、 SiP 、 SiO_2 、 SiS_2 、 Si_3N_4 などのSi系化合物を用いて溶解することにより、より均一により精度よくキャリア濃度が制御できる、さらに純度の低いSi原料の使用可否を検討した結果、純度3Nの原料でも十分使用できる。

さらに、この発明において、元素の選定とその添加量を調整して電気抵抗率とともに熱伝導率も制御でき、例えば、Siに、3族元素と5族元素の各々を少なくとも1種ずつ添加して、キャリア濃度を $10^{19} \sim 10^{21} (\text{M}/\text{m}^3)$ に制御することにより、Si中のキャリア濃度を変えずに結晶構造を乱してやることが可能で、熱伝導率を30~90%低下させ、室温で $150 \text{ W}/\text{m} \cdot \text{K}$ 以下にすることができる。

又、上記の例では3族元素を5族元素より0.3~5原子%多く含有させるとP型半導体が得られ、5族元素を3族元素より0.3~5原子%多く含有させるとN型半導体が得られ、Siに、3-5族化合物半導体あるいは2-6族化合物半導体を添加して、さらに3族元素または5族元素の少なくとも1種を添加し、キャリア濃度を $10^{19} \sim 10^{21} (\text{M}/\text{m}^3)$ に制御することにより、Si中のキャリア濃度を変えずに結晶構造を乱してやることが可能で、熱伝導率が室温で $150 \text{ W}/\text{m} \cdot \text{K}$ 以下にすることができる。

さらに、SiにGe,C,Snの4族元素を0.1~5原子%含有し、Siの元素の一部を原子量の異なる4族元素に置換させてやることにより、結晶中のフォノンの散乱が大きくなり、半導体の熱伝導率を20~90%低下させ、室温で $150 \text{ W}/\text{m} \cdot \text{K}$ 以下にすることが可能である。

この発明において、主な添加元素の添加量と電気抵抗率を以下に示す。

Zn7.0at%	$4.4 \times 10^{-7} \Omega \cdot \text{m} (25^\circ \text{C})$
Al7.0at%	$3.6 \times 10^{-7} \Omega \cdot \text{m} (25^\circ \text{C})$
Al8.0at%,Y3.0at%	$7.60 \times 10^{-7} \Omega \cdot \text{m} (25^\circ \text{C})$
Al8.0at%,Zr3.0at%	$7.60 \times 10^{-7} \Omega \cdot \text{m} (25^\circ \text{C})$
Nd15.0at%	$8.3 \times 10^{-7} \Omega \cdot \text{m} (25^\circ \text{C})$
Bi6.0at%,Ti6.0at%	$8.2 \times 10^{-7} \Omega \cdot \text{m} (25^\circ \text{C})$
P15.0at%	$9.40 \times 10^{-7} \Omega \cdot \text{m} (25^\circ \text{C})$
Gs8.0at%,Zr3.0at%	$9.60 \times 10^{-7} \Omega \cdot \text{m} (25^\circ \text{C})$

Bi6.0at%,Ni6.0at%	$1.1 \times 10^{-6} \Omega \cdot m (25^{\circ}C)$
P10.0at%	$1.1 \times 10^{-6} \Omega \cdot m (25^{\circ}C)$
Al4.0at%,Y2.0at%	$1.1 \times 10^{-6} \Omega \cdot m (25^{\circ}C)$
As3.0at%	$1.2 \times 10^{-6} \Omega \cdot m (25^{\circ}C)$
Bi15.0at%	$1.2 \times 10^{-6} \Omega \cdot m (25^{\circ}C)$
Zn1.0at%,Cd1.0at%	$1.2 \times 10^{-6} \Omega \cdot m (25^{\circ}C)$
Al3.0at%,Zr2.0at%	$1.3 \times 10^{-6} \Omega \cdot m (25^{\circ}C)$
Fe15.0at%	$1.5 \times 10^{-6} \Omega \cdot m (25^{\circ}C)$
B8.0at%,P2.0at%	$2.4 \times 10^{-6} \Omega \cdot m (25^{\circ}C)$

参考に主な導体の電気抵抗率を示すと、銅は $1.72 \times 10^{-8} \Omega \cdot m$ 、アルミニウム $2.75 \times 10^{-8} \Omega \cdot m$ 、鉄 $9.8 \times 10^{-8} \Omega \cdot m$ 、錫 $1.14 \times 10^{-7} \Omega \cdot m$ 、鉛 $2.19 \times 10^{-7} \Omega \cdot m$ である。

この発明において、添加元素とSiとの化合物は、比較的安定な化合物が望ましく、その製造方法は化合物によって異なるが、アーク溶解、高周波溶解等で作製できる化合物の方が融点が高いため、溶解時の飛散が少なく望ましい。

この発明において、Siに、P型又はN型半導体となすための添加元素を単独又は複合にて所要量含有するように溶解し、冷し金で急冷したり、あるいは回転ロールにて溶融物を超急冷して大半あるいは全てをアモルファス状にした後熱処理するなど、種々の方法で溶融物を急冷することにより、半導体結晶粒子相とバルク中で分散する金属又は半金属の伝導体結晶粒界相とからなるシリコン系導電材料を得ることができる。

Siを主体とするこの発明のシリコン系導電材料は、導電性を必要とするあらゆる用途に適用可能な材料であって、その平均結晶粒径は特に限定しない。しかし、例えば、平均結晶粒径を $0.1 \mu m \sim 5 \mu m$ とすることにより、その結晶粒径が微細になり、また金属粒界相が分散して存在するために、この分散した金属

粒界相をホッピングして電子や正孔のキャリアは移動して電気抵抗率を低下させることが可能である。

この発明において、急冷方法は公知のいずれの方法も採用することができる。例えばアーク溶解直後に、図6に示すように、溶解ルツボ3は肉厚部に冷却水管4を配置して水冷可能にしてあり、この溶解ルツボ3内の溶融インゴット5を熱伝導率の良好な金属の冷し金6と水冷している溶解ルツボ3でサンドイッチ状に抑えて急冷することにより、溶融インゴット5の結晶粒径が微細になる。

すなわち、図1Aに示すごとく、急冷により結晶が微細化されて金属あるいは半金属粒界相が分散すると、電気抵抗率が低下する。しかしながらアーク溶解後急冷しなかった場合は、図1Bに示すごとく、結晶粒子1の粒径が大きくなり、金属あるいは半金属結晶粒界相2が部分的に繋がって温度勾配により発生した半導体相の熱起電力を打ち消すように粒界相2中のキャリアが移動するために、電気抵抗率は著しく低下する。

図2及び図3は、半導体中の結晶組織を示す断面XMA分析写真図(倍率100倍)であり、各図Aは無添加、各図BはAlを1.0wt%添加したP型半導体、各図CはAlを3.0wt%添加したP型半導体を示すもので、図2はいずれもアーク溶解後急冷を行っておらず、図3はアーク溶解後急冷を施したものである。すなわち、所要の添加元素を添加してアーク溶解後急冷すると、この半導体中の結晶組織を模式的に示す図1Aのごとく、結晶が微細化されて金属あるいは半金属粒界相が分散していることが良く分かる。

また、図4及び図5も同様に断面XMA分析写真図(倍率100倍)で、各図Aは無添加、各図BはPを1.0wt%添加したN型半導体、各図CはPを3.0wt%添加したN型半導体を示すもので、図4はいずれもアーク溶解後急冷を行っておらず、図5はアーク溶解後急冷を施したものである。すなわち、所要の添加元素を添加してアーク溶解後急冷すると、この半導体中の結晶組織を模式的に示す図

1Aのごとく、結晶が微細化されて金属あるいは半金属粒界相が分散していることが良く分かる。

なお、高温のSi系溶融物の急冷方法としては、所要の平均結晶粒径に制御できるのであれば公知のいずれの方法も採用できるが、溶融インゴットを圧延冷却しても、また溶融した湯を双ロールで板状に冷却しても良く、さらに双ロールで薄板状、リボン状に超急冷して大半あるいは全部をアモルファスにした後、平均結晶粒径が上記範囲となるように条件を適宜選定して熱処理する方法も採用できる。

また、この発明において、Siに、P型又はN型半導体となすための添加元素を単独又は複合にて所要量含有するように溶解し、冷却して得たインゴット、リボン、フレークなどの半導体材料を所要粒径の粉碎粉となし、粉碎粉をメカニカルアロイング法により微細結晶化した後、低温ホットプレス法にて処理することにより、気孔率を5~40%のポーラスな導電性材料とすることが可能である。この場合も平均結晶粒径が0.1~5.0 μm と結晶粒径を小さくした場合も、電気抵抗は大きな変化はなかったが、この範囲を外れると低下する。

要するに、所要組成に溶解後、冷し金で急冷したり、あるいは回転ロールにて溶融物を超急冷して大半あるいは全てをアモルファス状にした後熱処理するなど、溶融物を急冷することにより、Siを主体とするこの発明の導電材料は、その結晶粒径が微細になり、また金属粒界相が分散して存在するために、この分散した金属粒界相をホッピングして電子や正孔のキャリアーは移動して電気抵抗率を低下させる。

なお、添加元素の種類とその組合せによっては、溶解後に急冷する方法を取らずとも、溶解した溶融物を通常に冷却した後、熱処理して粒成長させる方法で、半導体結晶粒子相とバルク中で分散する金属又は半金属の伝導体結晶粒界相とからなる組織が得られる場合がある。しかし、溶解後に急冷する方法がより容易に前記組織が得られる。

この発明によるシリコン系導電材料は、半導体結晶粒子相とバルク中で分散する金属又は半金属の伝導体結晶粒界相とからなることを特徴とするが、さらにイオン注入法などにより、他元素原子がSiの格子間にほぼ分散したような状態を実現すると、導電材料化することが可能である。

イオン注入法は、今日ではCPU等の集積回路の作製のごとく、極めて微細なパターンでPやBをイオンビームで注入することが可能であるが、高精度でなくとも導電性を必要とする用途に応じた精度で注入できれば公知のいずれの装置も適用可能であり、好ましくはSi基板を冷却してできるだけ低温保持可能な構成がよい。

この発明によるシリコン系導電材料の使用形態は、導電性を必要とする用途に応じて板状、棒状、球体、リボン、微粒子などあらゆる形態を取り得るもので、例えば、所要の元素とともに溶融した原料から板材、棒材、線材、あるいは所要形状の導電部品として成形するほか、上記のシリコン基板にPやBをイオンビームで注入、パターンニングしたそれ自体が使用形態であり、換言すると単結晶または多結晶Si基板で、導電性を要する所要箇所によりのみ添加元素が含有された状態である。

また、このシリコン系導電材料同士で導電性接続部品を形成することも可能で、さらに、例えば単結晶または多結晶Si基板同士で他基板端面で凹凸嵌合させて接続した導電材料とするなど、多種多様の形態を取り得る。

この発明によるシリコン系導電材料を微粒子化して、金属または合金のバルクあるいは粉末中に分散させたり、種々の樹脂材料内に分散させたり、セラミックスあるいはガラス質基材内に分散させたり、さらには、金属または合金のバルクあるいは粉末、樹脂材料、セラミックスあるいはガラス質基材から選択される混合材料内に分散させることにより、板材、棒材、線材、あるいは所要形状の導電部品として成形した導電材料が得られる。

またさらに、この発明によるシリコン系導電材料を微粒子化して金属または合金のバルクあるいは粉末、樹脂材料、セラミックスあるいはガラス質基材から選択される混合材料内に分散させたペーストを作製し、例えば導電性を必要とする所要面に塗布、パターンニングして成形固化する方法にて、容易に成形可能なシリコン系導電材料となすことができる。

この発明による新規なシリコン系導電材料は、シリコン基板にPやBをイオンビームで注入、パターンニングして所要の導通を実現することで、基板やチップ等の小型化と生産性を向上させたり、シリコン系導電材料を板や棒材に加工して接続端子、接点等に利用でき、あるいは微粒子化して樹脂やガラス内に分散させて導電シート材にするなど、導電性を必要とするあらゆる用途に適用可能である。

従って、例えば一枚のガラス基板に多結晶Si-TFTを形成し、その周囲の基板上にマイクロプロセッサなどの各種デバイスを形成するに際し、ガラス基板に成膜する素材であるSi系材料で導通を確保でき、より実装が容易になり、ディスプレイとシステムの一体化が可能となる。

要するに、この発明は、上記の例に示すごとく単結晶Si基板や多結晶Si基板のSi基板自体に、この発明のSi系材料となるようにイオンビームで注入、パターンニングするほか、蒸着法、イオンスパッタリング法、イオンプレーティング法等の公知の気相成長法により、種々パターンに成膜、配線したり、2次元に注入、成膜することのみならず、基板厚み方向など3次元に配置したり、ペーストや粒状のSi系材料を配置するなど、公知の集積回路などの製造手段などを適宜選定利用できる利点がある。

実 施 例

実施例1

この発明の導電材料を作製するために、高純度Si(10N)と3族元素を表1に示すように配合した後、Arガス雰囲気中でアーク溶解した。得られたボタン状のインゴットを $5\times 5\times 5\text{mm}$ 、 $10\times 10\times 2\text{mm}$ 、径 $10\times 2\text{mm}$ の形状に切断加工して、それぞれのキャリア濃度、電気抵抗率、熱伝導率を測定した。

また、電気抵抗率は、キャリア濃度と同時に電気抵抗を四端子法により測定して電気抵抗率を求めた。さらに、熱伝導率はレーザーフラッシュ法により 200°C で測定を行った。それらの測定結果を表1に示す。

実施例2

N型のSi熱電半導体を作製するために、高純度Si(10N)と5族元素を表2に示すように配合した後、Arガス雰囲気中でアーク溶解した。得られたボタン状のインゴットを $5\times 5\times 5\text{mm}$ 、 $10\times 10\times 2\text{mm}$ 、径 $10\times 2\text{mm}$ の形状に切断加工して、それぞれのキャリア濃度、電気抵抗率、熱伝導率を測定した。それらの測定結果を表2に示す。

表1

No.	添加元素	添加量 (at%)	キャリア濃度 $n(\text{M}/\text{m}^3)$	電気抵抗率 $\rho(\Omega \cdot \text{m})$	熱伝導率 $K(\text{W}/\text{m} \cdot \text{K})$
1	B	0.001	3.70×10^{17}	4.7×10^{-4}	97.6
2	B	0.003	1.40×10^{18}	1.4×10^{-4}	78.3
3	B	0.01	5.20×10^{18}	7.8×10^{-5}	59.2
4	B	0.03	1.50×10^{19}	3.3×10^{-5}	43.8
5	B	0.1	3.90×10^{19}	1.6×10^{-5}	33.0
6	B	0.3	8.20×10^{19}	7.2×10^{-6}	31.0
7	B	1	2.30×10^{20}	4.5×10^{-6}	33.0
8	Al	0.001	2.96×10^{17}	9.4×10^{-4}	119.3
9	Al	0.003	1.12×10^{18}	2.8×10^{-4}	107.3
10	Al	0.01	4.16×10^{18}	1.6×10^{-4}	95.4
11	Al	0.03	1.20×10^{19}	6.6×10^{-5}	85.8
12	Al	0.1	3.12×10^{19}	2.6×10^{-5}	77.1
13	Al	0.3	6.56×10^{19}	1.44×10^{-5}	75.0
14	Al	1	1.84×10^{20}	9.00×10^{-6}	77.0
15	Ga	0.001	1.85×10^{17}	1.41×10^{-3}	112.0
16	Ga	0.003	7.00×10^{17}	4.2×10^{-4}	94.6
17	Ga	0.01	2.60×10^{18}	2.34×10^{-4}	77.6
18	Ga	0.03	7.50×10^{18}	9.9×10^{-5}	63.7
19	Ga	0.1	1.95×10^{19}	3.9×10^{-5}	51.3
20	Ga	0.3	4.10×10^{19}	2.16×10^{-5}	45.0
21	Ga	1	1.15×10^{20}	1.35×10^{-5}	43.0

表2

No.	添加 元素	添加量 (at%)	キャリア濃度 $n(\text{M}/\text{m}^3)$	電気抵抗率 $\rho(\Omega \cdot \text{m})$	熱伝導率 $K(\text{W}/\text{m} \cdot \text{K})$
22	P	0.001	4.70×10^{17}	2.4×10^{-4}	98.4
23	P	0.003	2.10×10^{18}	9.7×10^{-5}	78.3
24	P	0.01	5.90×10^{18}	6.29×10^{-5}	64.5
25	P	0.03	1.50×10^{19}	3.3×10^{-5}	52.0
26	P	0.1	5.20×10^{19}	1.4×10^{-5}	42.0
27	P	0.3	9.20×10^{19}	9.9×10^{-6}	42.0
28	P	1	1.60×10^{20}	7.8×10^{-6}	49.0
29	Sb	0.001	3.29×10^{17}	4.8×10^{-4}	107.5
30	Sb	0.003	1.47×10^{18}	1.94×10^{-4}	89.3
31	Sb	0.01	4.13×10^{18}	1.26×10^{-4}	76.8
32	Sb	0.03	1.05×10^{19}	6.58×10^{-5}	65.4
33	Sb	0.1	3.64×10^{19}	2.8×10^{-5}	52.0
34	Sb	0.3	6.44×10^{19}	1.98×10^{-5}	52.0
35	Sb	1	1.12×10^{20}	1.56×10^{-5}	57.0
36	Bi	0.001	2.35×10^{17}	7.2×10^{-4}	125.3
37	Bi	0.003	1.05×10^{18}	2.9×10^{-4}	113.6
38	Bi	0.01	2.95×10^{18}	1.89×10^{-4}	105.5
39	Bi	0.03	7.50×10^{18}	9.9×10^{-5}	98.2
40	Bi	0.1	2.60×10^{19}	4.2×10^{-5}	88.5
41	Bi	0.3	4.60×10^{19}	2.97×10^{-5}	87.0
42	Bi	1	8.00×10^{19}	2.34×10^{-5}	89.0

実施例3

シリコン系導電材料を作製するため、高純度単結晶Si(10N)と表3に示すような元素を所定の割合で秤量した後、Arガス雰囲気中でアーク溶解した。得られたボタン状のインゴットを5×5×5mm、10×10×2mm、外径10×2mmの形状に切断加工して、それぞれのキャリア濃度、電気抵抗率、熱伝導率を測定した。それらの測定結果を表3に示す。

実施例4

シリコン系導電材料を作製するため、高純度単結晶Si(10N)と表4に示すような元素を所定の割合で秤量した後、Arガス雰囲気中でアーク溶解した。得られたボタン状のインゴットを5×5×5mm、10×10×2mm、外径10×2mmの形状に切断加工して、それぞれのキャリア濃度、電気抵抗率、熱伝導率を測定した。それらの測定結果を表4に示す。なお、N、O元素の添加は、Si₃N₄、SiO₂をアーク溶解前に添加することにより行った。

実施例3a,4a

N型とP型Si-Ge半導体を作製するために、該Si、多結晶Ge(4N)を原子比で4:1の割合にして、表3、表4のNo.19,20及び40,41に示す元素を所定の割合で秤量した後、Arガス雰囲気中でアーク溶解した。溶解後の測定試料は実施例3,4と同一形状に加工し、またその測定条件も実施例3,4と同一である。

表3

	No	母体	添加元素 添加量		キャリア一 濃 度 (M/m ³)	特 性	
			添加 元素	添加 量 (at%)		電気抵抗率 $\rho(\Omega \cdot m)$	熱伝導率K (W/mK)
実 施 例 3	1	Si	Zn	0.10	1.1×10^{19}	3.67×10^{-4}	52.7
	2	Si	Zn	0.50	5.4×10^{19}	1.20×10^{-5}	54.3
	3	Si	Zn	1.0	7.3×10^{19}	6.7×10^{-6}	55.3
	4	Si	Zn	3.0	1.6×10^{21}	1.77×10^{-6}	57.3
	5	Si	Zn	5.0	4.2×10^{21}	2.06×10^{-6}	60
	6	Si	Zn	7.0	8.3×10^{21}	4.40×10^{-7}	65.3
	7	Si	Cd	1.0	5.3×10^{19}	1.27×10^{-5}	56
	8	Si	B	3.0	8.0×10^{20}	2.06×10^{-6}	58.3
	9	Si	Al	0.10	5.8×10^{18}	8.33×10^{-5}	52
	10	Si	Al	0.50	2.9×10^{19}	1.27×10^{-5}	54
	11	Si	Al	1.0	3.3×10^{20}	4.37×10^{-6}	55.7
	12	Si	Al	5.0	2.0×10^{21}	3.20×10^{-6}	62
	13	Si	Al	7.0	4.8×10^{21}	3.60×10^{-7}	67.3
	14	Si	Ga	3.0	6.3×10^{20}	2.80×10^{-6}	61.7
	15	Si	In	3.0	4.9×10^{20}	2.36×10^{-6}	60.7
	16	Si	Zn Cd	1.0 1.0	1.3×10^{21}	1.20×10^{-6}	57.7
	17	Si	Zn Al	1.0 2.0	1.8×10^{21}	3.03×10^{-6}	59.3
	18	Si	Al Ga	1.5 1.5	1.0×10^{21}	1.71×10^{-6}	60
Ex 3a	19	Si-Ge	Zn	3.0	1.2×10^{21}	6.2×10^{-5}	9.0
	20	Si-Ge	Al	3.0	1.1×10^{21}	6.4×10^{-5}	5.6

表4

	No	母体	添加元素 添加量		キャリア一 濃 度 (M/m ³)	特 性	
			添加 元素	添加 量 (at%)		電気抵抗率 $\rho(\Omega \cdot m)$	熱伝導率K (W/mK)
実 施 例 4	21	Si	P	0.10	4.8×10^{18}	1.35×10^{-4}	51.3
	22	Si	P	0.50	3.1×10^{19}	1.42×10^{-5}	55.7
	23	Si	P	1.0	7.3×10^{19}	1.12×10^{-5}	58.0
	24	Si	P	3.0	2.8×10^{20}	3.20×10^{-6}	61.7
	25	Si	P	5.0	1.2×10^{21}	1.83×10^{-6}	64.0
	26	Si	P	10.0	3.4×10^{21}	1.10×10^{-6}	68.0
	27	Si	P	15.0	7.9×10^{21}	9.40×10^{-7}	77.7
	28	Si	Bi	0.10	3.2×10^{18}	1.24×10^{-4}	52.7
	29	Si	Bi	0.50	2.4×10^{19}	2.03×10^{-5}	58.0
	30	Si	Bi	3.0	1.8×10^{20}	4.84×10^{-6}	61
	31	Si	Bi	10.0	1.2×10^{21}	2.03×10^{-6}	67
	32	Si	Bi	15.0	3.4×10^{21}	1.20×10^{-6}	74.7
	33	Si	N	3.0	1.3×10^{20}	2.95×10^{-6}	62
	34	Si	Sb	3.0	2.4×10^{20}	2.34×10^{-6}	63
	35	Si	Bi	3.0	2.7×10^{20}	2.18×10^{-6}	60.7
	36	Si	O	3.0	1.2×10^{20}	5.42×10^{-6}	58
	37	Si	S	3.0	2.6×10^{20}	3.04×10^{-6}	61.7
	38	Si	P Sb	1.5 1.5	2.7×10^{20}	2.82×10^{-6}	63
	39	Si	P Bi	1.0 2.0	2.4×10^{20}	3.56×10^{-6}	59.3
E X 4a	40	Si-Ge	P	3.0	2.3×10^{20}	2.05×10^{-5}	5.2
	41	Si-Ge	Bi	3.0	1.4×10^{20}	3.41×10^{-5}	9.0

実施例5

シリコン系導電材料を作製するために、高純度Si(10N)と3族と5族の添加元素を表5-1に示すように配合した後、Arガス雰囲気中でアーク溶解した。また添加量は、P型のキャリア濃度が $10^{19} \sim 10^{20}(\text{M}/\text{m}^3)$ になるようP型の元素が少し多くなるよう配合し、溶解した。

得られたボタン状のインゴットを $5 \times 5 \times 5\text{mm}$ 、 $10 \times 10 \times 2\text{mm}$ 、 $10\phi \times 2\text{mm}$ の形状に切断加工し、それぞれのキャリア濃度、電気抵抗率、熱伝導率を測定した。それらの測定結果を表5-2に示す。

実施例6

シリコン系導電材料を作製するために、高純度Si(10N)と3族と5族の添加元素を表6-1に示すように配合した後、Arガス雰囲気中でアーク溶解した。また添加量は、N型のキャリア濃度が $10^{19} \sim 10^{20}(\text{M}/\text{m}^3)$ になるようN型の元素が少し多くなるよう配合し、溶解した。

得られたボタン状のインゴットを $5 \times 5 \times 5\text{mm}$ 、 $10 \times 10 \times 2\text{mm}$ 、 $10\phi \times 2\text{mm}$ の形状に切断加工し、それぞれのキャリア濃度、電気抵抗率、熱伝導率を測定した。それらの測定結果を表6-2に示す。

実施例7

シリコン系導電材料を作製するために、2-6化合物半導体または3-5化合物半導体並びに高純度Si(10N)と3族または5族の添加元素とを表7-1に示すように配合した後、Arガス雰囲気中でアーク溶解した。また3,5族元素の添加量は、P、N型のキャリア濃度が $10^{19} \sim 10^{20}(\text{M}/\text{m}^3)$ になるよう配合し、溶解した。

得られたボタン状のインゴットを $5 \times 5 \times 5\text{mm}$ 、 $10 \times 10 \times 2\text{mm}$ 、 $10\phi \times 2\text{mm}$ の形状に切断加工し、それぞれのキャリア濃度、電気抵抗率、熱伝導率を測定した。それらの測定結果を表7-2に示す。

表5-1

	No	母体	添加元素		添加元素	
			元素名	添加量 (at%)	元素名	添加量 (at%)
実 施 例 5	1	Si	B	2.2	P	2.0
	2	Si	B	3.0	P	2.0
	3	Si	B	5.0	P	2.0
	4	Si	B	8.0	P	2.0
	5	Si	B	3.2	Sb	3.0
	6	Si	B	4.0	Sb	3.0
	7	Si	B	6.0	Sb	3.0
	8	Si	B	9.0	Sb	3.0
	9	Si	Al	2.2	P	2.0
	10	Si	Al	3.0	P	2.0
	11	Si	Al	5.0	P	2.0
	12	Si	Al	8.0	P	2.0
	13	Si	Al	3.2	Bi	3.0
	14	Si	Al	4.0	Bi	3.0
	15	Si	Al	6.0	Bi	3.0
	16	Si	Al	9.0	Bi	3.0
	17	Si	Ga	2.2	P	2.0
	18	Si	Ga	3.0	P	2.0
	19	Si	Ga	5.0	P	2.0
	20	Si	Ga	8.0	P	2.0
	21	Si	Ga	3.2	Sb	3.0
	22	Si	Ga	4.0	Sb	3.0
	23	Si	Ga	6.0	Sb	3.0
	24	Si	Ga	9.0	Sb	3.0
	25	Si	In	2.2	P	2.0
	26	Si	In	3.0	P	2.0
	27	Si	In	5.0	P	2.0
	28	Si	In	8.0	P	2.0

表5-2

	No	キャリアー濃度 $n(\text{M}/\text{m}^3)$	特 性	
			電気抵抗率 $\rho(\Omega \cdot \text{m})$	熱伝導率 $K(\text{W}/\text{m} \cdot \text{K})$
実 施 例 5	1	$5.20 \times 10^{+18}$	7.80×10^{-3}	25
	2	$1.02 \times 10^{+19}$	3.60×10^{-5}	19
	3	$7.30 \times 10^{+20}$	6.90×10^{-6}	15
	4	$2.70 \times 10^{+21}$	2.40×10^{-6}	13
	5	$4.20 \times 10^{+18}$	7.60×10^{-3}	33
	6	$6.80 \times 10^{+19}$	4.10×10^{-5}	24
	7	$5.90 \times 10^{+20}$	7.80×10^{-6}	18
	8	$1.80 \times 10^{+21}$	3.40×10^{-6}	15
	9	$3.30 \times 10^{+18}$	8.50×10^{-3}	28
	10	$7.80 \times 10^{+19}$	6.30×10^{-5}	20
	11	$3.80 \times 10^{+20}$	2.10×10^{-5}	18
	12	$1.40 \times 10^{+21}$	7.80×10^{-6}	16
	13	$2.10 \times 10^{+18}$	8.20×10^{-3}	41
	14	$6.70 \times 10^{+19}$	5.90×10^{-5}	26
	15	$3.60 \times 10^{+20}$	1.80×10^{-5}	24
	16	$1.30 \times 10^{+21}$	7.20×10^{-6}	22
	17	$2.30 \times 10^{+18}$	9.80×10^{-3}	21
	18	$5.20 \times 10^{+19}$	7.20×10^{-5}	17
	19	$3.70 \times 10^{+20}$	3.60×10^{-5}	13
	20	$1.90 \times 10^{+21}$	9.30×10^{-6}	11
	21	$2.60 \times 10^{+18}$	9.20×10^{-3}	26
	22	$4.30 \times 10^{+19}$	6.80×10^{-5}	20
	23	$3.80 \times 10^{+20}$	3.20×10^{-5}	16
	24	$1.20 \times 10^{+21}$	8.90×10^{-6}	13
	25	$3.70 \times 10^{+18}$	9.40×10^{-3}	23
	26	$6.80 \times 10^{+19}$	6.70×10^{-5}	18
	27	$4.70 \times 10^{+20}$	2.90×10^{-5}	15
	28	$1.60 \times 10^{+21}$	7.70×10^{-6}	13

表6-1

	No	母体	添加元素		添加元素	
			元素名	添加量 (at%)	元素名	添加量 (at%)
実 施 例 6	31	Si	B	2.0	P	2.2
	32	Si	B	2.0	P	3.0
	33	Si	B	2.0	P	8.0
	34	Si	B	2.0	P	13.0
	35	Si	B	3.0	Sb	3.2
	36	Si	B	3.0	Sb	4.0
	37	Si	B	3.0	Sb	9.0
	38	Si	B	3.0	Sb	14.0
	39	Si	Al	2.0	P	2.2
	40	Si	Al	2.0	P	3.0
	41	Si	Al	2.0	P	8.0
	42	Si	Al	2.0	P	13.0
	43	Si	Al	3.0	Bi	3.2
	44	Si	Al	3.0	Bi	4.0
	45	Si	Al	3.0	Bi	9.0
	46	Si	Al	3.0	Bi	14.0
	47	Si	Ga	2.0	P	2.2
	48	Si	Ga	2.0	P	3.0
	49	Si	Ga	2.0	P	8.0
	50	Si	Ga	2.0	P	13.0
	51	Si	Ga	3.0	Sb	3.2
	52	Si	Ga	3.0	Sb	4.0
	53	Si	Ga	3.0	Sb	9.0
	54	Si	Ga	3.0	Sb	14.0
	55	Si	In	2.0	P	2.2
	56	Si	In	2.0	P	3.0
	57	Si	In	2.0	P	8.0
	58	Si	In	2.0	P	13.0

表6-2

	No	キャリアー濃度 $n(\text{M}/\text{m}^3)$	特 性	
			電気抵抗率 $\rho(\Omega \cdot \text{m})$	熱伝導率 $K(\text{W}/\text{m} \cdot \text{K})$
実 施 例 6	31	$4.30 \times 10^{+18}$	7.20×10^{-3}	48
	32	$3.70 \times 10^{+19}$	3.60×10^{-5}	24
	33	$5.70 \times 10^{+20}$	9.60×10^{-6}	15
	34	$1.80 \times 10^{+21}$	5.20×10^{-6}	13
	35	$3.50 \times 10^{+18}$	8.40×10^{-3}	52
	36	$3.20 \times 10^{+19}$	4.20×10^{-5}	36
	37	$5.20 \times 10^{+20}$	1.04×10^{-5}	24
	38	$1.60 \times 10^{+21}$	5.80×10^{-6}	21
	39	$3.60 \times 10^{+18}$	5.60×10^{-3}	51
	40	$3.40 \times 10^{+19}$	4.20×10^{-5}	27
	41	$4.40 \times 10^{+20}$	9.80×10^{-6}	19
	42	$1.20 \times 10^{+21}$	5.60×10^{-6}	14
	43	$2.90 \times 10^{+18}$	8.40×10^{-3}	59
	44	$3.10 \times 10^{+19}$	4.60×10^{-5}	41
	45	$3.70 \times 10^{+20}$	1.04×10^{-5}	28
	46	$1.10 \times 10^{+21}$	5.60×10^{-6}	24
	47	$3.80 \times 10^{+18}$	7.40×10^{-3}	33
	48	$3.60 \times 10^{+19}$	4.00×10^{-5}	19
	49	$4.70 \times 10^{+20}$	1.02×10^{-5}	10
	50	$1.40 \times 10^{+21}$	5.40×10^{-6}	7
	51	$3.60 \times 10^{+18}$	8.60×10^{-3}	36
	52	$3.40 \times 10^{+19}$	5.20×10^{-5}	26
	53	$4.10 \times 10^{+20}$	1.10×10^{-5}	20
	54	$1.30 \times 10^{+21}$	6.40×10^{-6}	15
	55	$4.20 \times 10^{+18}$	7.20×10^{-3}	44
	56	$3.90 \times 10^{+19}$	3.80×10^{-5}	23
	57	$6.90 \times 10^{+20}$	9.80×10^{-6}	16
	58	$2.00 \times 10^{+21}$	5.00×10^{-6}	13

表7-1

	No	母体	添加半導体		添加元素	
			化合物名	添加量 (at%)	元素名	添加量 (at%)
実 施 例 7	61	Si	AlP	1.0	B	1.0
	62	Si	AlP	3.0	B	1.0
	63	Si	AlP	10.0	B	1.0
	64	Si	AlP	1.0	P	1.0
	65	Si	AlP	3.0	P	1.0
	66	Si	AlP	10.0	P	1.0
	67	Si	GaP	1.0	B	1.0
	68	Si	GaP	3.0	B	1.0
	69	Si	GaP	10.0	B	1.0
	70	Si	GaP	1.0	As	1.0
	71	Si	GaP	3.0	As	1.0
	72	Si	GaP	10.0	As	1.0
	73	Si	GaAs	1.0	Al	1.0
	74	Si	GaAs	3.0	Al	1.0
	75	Si	GaAs	10.0	Al	1.0
	76	Si	GaAs	1.0	P	1.0
	77	Si	GaAs	3.0	P	1.0
	78	Si	GaAs	10.0	P	1.0
	79	Si	ZnO	1.0	B	1.0
	80	Si	ZnO	3.0	B	1.0
	81	Si	ZnO	10.0	B	1.0
	82	Si	ZnO	1.0	P	1.0
	83	Si	ZnO	3.0	P	1.0
	84	Si	ZnO	10.0	P	1.0
	85	Si	CdS	1.0	B	1.0
	86	Si	CdS	3.0	B	1.0
	87	Si	CdS	10.0	B	1.0
	88	Si	CdS	1.0	Sb	1.0
	89	Si	CdS	3.0	Sb	1.0
	90	Si	CdS	10.0	Sb	1.0

表7-2

	No	キャリア濃度 $n(\text{M}/\text{m}^3)$	特 性	
			電気抵抗率 $\rho(\Omega \cdot \text{m})$	熱伝導率 $K(\text{W}/\text{m} \cdot \text{K})$
実 施 例	61	$4.50 \times 10^{+20}$	6.40×10^{-6}	109
	62	$4.20 \times 10^{+20}$	7.20×10^{-6}	19
	63	$4.10 \times 10^{+20}$	7.40×10^{-6}	15
	64	$5.30 \times 10^{+20}$	9.00×10^{-6}	102
	65	$5.10 \times 10^{+20}$	9.20×10^{-6}	20
	66	$4.90 \times 10^{+20}$	9.40×10^{-6}	16
	67	$4.80 \times 10^{+20}$	7.00×10^{-6}	107
	68	$4.60 \times 10^{+20}$	7.40×10^{-6}	16
	69	$4.40 \times 10^{+20}$	7.60×10^{-6}	13
	70	$4.70 \times 10^{+20}$	1.06×10^{-5}	108
	71	$4.40 \times 10^{+20}$	1.12×10^{-5}	18
	72	$4.30 \times 10^{+20}$	1.12×10^{-5}	14
	73	$3.90 \times 10^{+20}$	1.24×10^{-5}	92
	74	$3.70 \times 10^{+20}$	1.34×10^{-5}	17
	75	$3.80 \times 10^{+20}$	1.32×10^{-5}	13
	76	$4.90 \times 10^{+20}$	8.80×10^{-6}	103
	77	$4.70 \times 10^{+20}$	9.20×10^{-6}	18
	78	$5.00 \times 10^{+20}$	9.40×10^{-6}	15
	79	$4.70 \times 10^{+20}$	7.40×10^{-6}	105
	80	$4.30 \times 10^{+20}$	7.60×10^{-6}	16
7	81	$4.40 \times 10^{+20}$	7.80×10^{-6}	11
	82	$4.30 \times 10^{+20}$	1.00×10^{-5}	107
	83	$4.30 \times 10^{+20}$	1.04×10^{-5}	17
	84	$4.10 \times 10^{+20}$	1.06×10^{-5}	13
	85	$4.50 \times 10^{+20}$	7.20×10^{-6}	107
	86	$4.10 \times 10^{+20}$	7.40×10^{-6}	18
	87	$4.20 \times 10^{+20}$	7.40×10^{-6}	14
	88	$3.70 \times 10^{+20}$	1.16×10^{-5}	109
	89	$3.80 \times 10^{+20}$	1.18×10^{-5}	15
	90	$3.40 \times 10^{+20}$	1.20×10^{-5}	13

実施例8

シリコン系導電材料を作製するために、高純度Si(10N)と3族元素、4族元素を表8-1に示すように配合した後、Arガス雰囲気中でアーク溶解した。得られたボタン状のインゴットを $5\times 5\times 5\text{mm}$ 、 $10\times 10\times 2\text{mm}$ 、 $10\phi\times 2\text{mm}$ の形状に切断加工し、それぞれのキャリア濃度、電気抵抗率、熱伝導率を測定した。それらの測定結果を表8-2に示す。

実施例9

シリコン系導電材料を作製するために、高純度Si(10N)と5族元素、4族元素を表9-1に示すように配合した後、Arガス雰囲気中でアーク溶解した。得られたボタン状のインゴットを $5\times 5\times 5\text{mm}$ 、 $10\times 10\times 2\text{mm}$ 、 $10\phi\times 2\text{mm}$ の形状に切断加工し、それぞれのキャリア濃度、電気抵抗率、熱伝導率を測定した。それらの測定結果を表8-2に示す。

表8-1

No.	母体	添加元素		添加元素	
		元素名	添加量 (at%)	元素名	添加量 (at%)
1	Si	C	0.05	B	1.0
2	Si	C	3.0	B	1.0
3	Si	C	5.0	B	1.0
4	Si	Ge	0.05	B	1.0
5	Si	Ge	3.0	B	1.0
6	Si	Ge	5.0	B	1.0
7	Si	Sn	0.05	Al	1.0
8	Si	Sn	3.0	Al	1.0
9	Si	Sn	5.0	Al	1.0
10	Si	B	3.0	-	-
11	Si	Ga	3.0	-	-
12	Si-Ge	Ge	20.0	B	3.0
13	Si-Ge	Ge	20.0	Ga	3.0

表8-2

No.	キャリア濃度 $n(\text{M}/\text{m}^3)$	特 性	
		電気抵抗率 $\rho(\Omega \cdot \text{m})$	熱伝導率 $K(\text{W}/\text{m} \cdot \text{K})$
1	$3.20 \times 10^{+20}$	5.40×10^{-6}	92
2	$3.10 \times 10^{+20}$	5.80×10^{-6}	22
3	$3.05 \times 10^{+20}$	5.90×10^{-6}	18
4	$3.40 \times 10^{+20}$	5.70×10^{-6}	83
5	$3.30 \times 10^{+20}$	5.90×10^{-6}	18
6	$3.20 \times 10^{+20}$	6.10×10^{-6}	15
7	$2.50 \times 10^{+20}$	7.60×10^{-6}	86
8	$2.60 \times 10^{+20}$	7.80×10^{-5}	20
9	$2.40 \times 10^{+20}$	7.90×10^{-5}	16
10	$4.50 \times 10^{+20}$	5.30×10^{-6}	32
11	$3.70 \times 10^{+20}$	6.70×10^{-6}	36
12	$4.50 \times 10^{+19}$	2.80×10^{-4}	15
13	$3.70 \times 10^{+19}$	3.40×10^{-4}	9

表9-1

No.	母体	添加元素		添加元素	
		元素名	添加量 (at%)	元素名	添加量 (at%)
21	Si	C	0.05	P	1.0
22	Si	C	3.0	P	1.0
23	Si	C	5.0	P	1.0
24	Si	Ge	0.05	Sb	1.0
25	Si	Ge	3.0	Sb	1.0
26	Si	Ge	5.0	Sb	1.0
27	Si	Sn	0.05	P	1.0
28	Si	Sn	3.0	P	1.0
29	Si	Sn	5.0	P	1.0
30	Si	P	3.0	-	-
31	Si	Bi	3.0	-	-
32	Si-Ge	Ge	20.0	P	3.0
33	Si-Ge	Ge	20.0	Ga	3.0

表9-2

No.	キャリア濃度 $n(\text{M/m}^3)$	特 性	
		電気抵抗率 $\rho(\Omega \cdot \text{m})$	熱伝導率 $K(\text{W/m} \cdot \text{K})$
21	$4.30 \times 10^{+20}$	6.70×10^{-6}	102
22	$4.10 \times 10^{+20}$	6.80×10^{-6}	25
23	$4.05 \times 10^{+20}$	7.00×10^{-6}	18
24	$3.50 \times 10^{+20}$	7.30×10^{-6}	97
25	$3.40 \times 10^{+20}$	7.50×10^{-6}	22
26	$3.30 \times 10^{+20}$	7.70×10^{-6}	15
27	$3.10 \times 10^{+20}$	6.80×10^{-6}	99
28	$2.90 \times 10^{+20}$	7.10×10^{-6}	23
29	$2.80 \times 10^{+20}$	7.20×10^{-6}	18
30	$1.02 \times 10^{+20}$	6.80×10^{-6}	52
31	$9.70 \times 10^{+19}$	7.40×10^{-6}	78
32	$1.02 \times 10^{+20}$	3.80×10^{-4}	8
33	$9.70 \times 10^{+19}$	2.60×10^{-4}	13

実施例10

P型Si半導体を作製するため、高純度単結晶Si(10N)と表10に示すような元素を所定の割合で秤量した後、Arガス雰囲気中でアーク溶解した。得られたボタン状のインゴットを $5\times 5\times 5\text{mm}$ 、 $10\times 10\times 2\text{mm}$ 、径 $10\times 2\text{mm}$ の形状に切断加工して、それぞれキャリア濃度、電気抵抗率、熱伝導率を測定した。それらの測定結果を表10に示す。

実施例11

N型Si半導体を作製するため、高純度単結晶Si(10N)と表11-1に示すような元素を所定の割合で秤量した後、Arガス雰囲気中でアーク溶解した。得られたボタン状のインゴットを $5\times 5\times 5\text{mm}$ 、 $10\times 10\times 2\text{mm}$ 、径 $10\times 2\text{mm}$ の形状に切断加工して、それぞれキャリア濃度、電気抵抗率、熱伝導率を測定した。それらの測定結果を表11-1、表11-2に示す。

表10

	No	母体	添加元素、添加量		キャリア濃度 (M/m^3)	特 性	
			添加 元素	添加量 (at%)		電気抵抗率 $\rho(\Omega \cdot m)$	熱伝導率 $K(W/mK)$
実 施 例 10	1	Si	Y	0.10	1.7×10^{19}	8.4×10^{-4}	62
	2	Si	Y	0.50	8.1×10^{19}	3.6×10^{-5}	57
	3	Si	Y	1.0	1.1×10^{20}	2.1×10^{-5}	47
	4	Si	Y	5.0	2.4×10^{21}	6.6×10^{-6}	33
	5	Si	Y	10.0	6.3×10^{21}	3.8×10^{-6}	26
	6	Si	Y	15.0	1.2×10^{22}	1.6×10^{-6}	19
	7	Si	Mo	0.10	2.4×10^{19}	3.2×10^{-4}	63
	8	Si	Mo	0.50	1.1×10^{20}	1.8×10^{-5}	48
	9	Si	Mo	5.0	1.2×10^{21}	5.1×10^{-6}	28
	10	Si	Mo	10.0	2.2×10^{21}	3.2×10^{-6}	22
	11	Si	Mo	15.0	3.4×10^{21}	1.8×10^{-6}	18
	12	Si	Y Mo	1.5 1.5	2.4×10^{20}	1.1×10^{-5}	38
	13	Si	Zr	5.0	1.6×10^{20}	4.0×10^{-6}	27

表11-1

	No	母体	添加元素、添加量		キャリア濃度 (M/m ³)	特 性	
			添加 元素	添加量 (at%)		電気抵抗率 $\rho(\Omega \cdot m)$	熱伝導率 $K(W/mK)$
実 施 例 11	14	Si	Nd	0.10	1.8×10^{19}	3.5×10^{-4}	112
	15	Si	Nd	0.50	7.5×10^{18}	3.2×10^{-5}	98
	16	Si	Nd	1.0	1.2×10^{20}	1.7×10^{-5}	72
	17	Si	Nd	5.0	5.3×10^{20}	6.0×10^{-6}	48
	18	Si	Nd	10.0	1.3×10^{21}	3.0×10^{-6}	35
	19	Si	Nd	15.0	2.8×10^{21}	8.3×10^{-7}	25
	20	Si	Fe	0.10	1.3×10^{19}	4.3×10^{-4}	134
	21	Si	Fe	0.50	3.4×10^{19}	2.1×10^{-5}	105
	22	Si	Fe	3.0	1.8×10^{20}	6.2×10^{-6}	74
	23	Si	Fe	10.0	8.3×10^{20}	3.4×10^{-6}	55
	24	Si	Fe	15.0	1.7×10^{21}	1.5×10^{-6}	42
	25	Si	La	3.0	3.4×10^{20}	6.8×10^{-6}	54
	26	Si	Ce	3.0	3.1×10^{20}	6.4×10^{-6}	54
	27	Si	Pr	3.0	3.5×10^{20}	6.5×10^{-6}	52
	28	Si	Sm	3.0	2.5×10^{20}	6.6×10^{-6}	52
	29	Si	Dy	3.0	3.7×10^{20}	6.2×10^{-6}	51
	30	Si	Ti	3.0	3.2×10^{20}	3.2×10^{-6}	83
	31	Si	V	3.0	3.6×10^{20}	7.7×10^{-6}	80
	32	Si	Cr	3.0	1.8×10^{20}	8.4×10^{-6}	77
	33	Si	Mn	3.0	1.4×10^{20}	8.7×10^{-6}	76

表11-2

	No	母体	添加元素、添加量		キャリア 濃度 (M/m^3)	熱 電 特 性	
			添加元素	添加量 (at%)		電気抵抗率 $\rho(\Omega \cdot m)$	熱伝導率 $K(W/mK)$
実 施 例 11	34	Si	Co	3.0	1.6×10^{20}	3.4×10^{-6}	74
	35	Si	Ni	3.0	1.3×10^{20}	6.9×10^{-6}	72
	36	Si	Cu	3.0	1.4×10^{20}	7.3×10^{-6}	71
	37	Si	Nb	3.0	2.6×10^{20}	3.7×10^{-6}	63
	38	Si	Ag	3.0	2.8×10^{20}	6.0×10^{-6}	60
	39	Si	Ce	1.0	3.3×10^{20}	5.9×10^{-6}	58
	40	Si	Nd	2.0			
			Dy	1.0	3.1×10^{20}	6.7×10^{-6}	58
			Zr	2.0			
	41	Si	Nd	1.0	2.2×10^{20}	5.6×10^{-6}	63
			Nb	2.0			
			Fe	1.0			
	42	Si	La	1.0	2.6×10^{20}	6.9×10^{-6}	56
			Dy	2.0			
			Nb	1.0			
	43	Si	La	1.0	1.8×10^{20}	9.2×10^{-6}	60
			Fe	2.0			
			Ni	1.0			

実施例12

P型半導体を作製するため、高純度単結晶Si(10N)と表12-1に示す添加元素を所定の配合で秤量した後、Arガス雰囲気中でアーク溶解した。得られたボタン状のインゴットを $5 \times 5 \times 5\text{mm}$ 、 $10 \times 10 \times 2\text{mm}$ 、径 $10 \times 2\text{mm}$ の形状に切断加工し、それぞれキャリア濃度、電気抵抗率、熱伝導率を測定した。それらの測定結果を表12-1、表12-2に示す。

実施例13

N型半導体を作製するため、高純度単結晶Si(10N)と表13-1に示す添加元素を所定の配合で秤量した後、Arガス雰囲気中でアーク溶解した。得られたボタン状のインゴットを $5 \times 5 \times 5\text{mm}$ 、 $10 \times 10 \times 2\text{mm}$ 、径 $10 \times 2\text{mm}$ の形状に切断加工し、それぞれキャリア濃度、電気抵抗率、熱伝導率を測定した。それらの測定結果を表13-1、表13-2に示す。なお、N,O元素の添加は、 Si_3N_4 、 SiO_2 をアーク溶解時に添加することにより行った。

実施例12a,13a

N型とP型Si-Ge半導体を作製するために、該Si,多結晶Ge(4N)を原料比で4:1の割合にして、表14-1、表15-1のNo.29,30および59,60に示す元素を所定の割合で秤量した後、Arガス雰囲気中でアーク溶解した。溶解後の測定試料は実施例12と同一形状に加工し、またその測定条件も実施例1と同一である。

表12-1

	No	母体	添加元素		添加元素	
			元素名	添加量 (at%)	元素名	添加量 (at%)
实 施 例 12	1	Si	Al	0.1	Y	0.1
	2	Si	Al	0.3	Y	0.2
	3	Si	Al	1.5	Y	1.5
	4	Si	Al	4	Y	2
	5	Si	Al	8	Y	3
	6	Si	Al	1.5	Mo	1.5
	7	Si	Al	0.1	Zr	0.1
	8	Si	Al	0.3	Zr	0.2
	9	Si	Al	1.5	Zr	1.5
	10	Si	Al	3	Zr	2
	11	Si	Al	8	Zr	3
	12	Si	Al	0.1	La	0.1
	13	Si	Al	0.3	La	0.2
	14	Si	Al	1.5	La	1.5
	15	Si	Al	3	La	2
	16	Si	Al	8	La	3
	17	Si	Al	1.5	Ce	1.5
	18	Si	Al	1.5	Pr	1.5
	19	Si	Al	1.5	Nd	1.5
	20	Si	Al	1.5	Sm	1.5
	21	Si	Al	1.5	Dy	1.5
	22	Si	Ga	0.1	Zr	0.1
	23	Si	Ga	0.3	Zr	0.2
	24	Si	Ga	1.5	Zr	1.5
	25	Si	Ga	3	Zr	2
	26	Si	Ga	8	Zr	3
	27	Si	In	1.5	Zr	1.5
	28	Si	Be	1.5	Zr	1.5
EX 12a	29	Si-Ge	Al	3		
	30	Si-Ge	Ga	3		

表12-2

	No	キャリア濃度 $n(\text{M/m}^3)$	特 性	
			電気抵抗率 $\rho(\Omega\text{m})$	熱伝導率 $K(\text{W/m}\cdot\text{K})$
実施例 12	1	4.30×10^{17}	7.80×10^{-4}	106
	2	1.02×10^{19}	7.20×10^{-6}	89
	3	5.60×10^{19}	5.40×10^{-6}	78
	4	7.30×10^{20}	1.10×10^{-6}	65
	5	2.60×10^{21}	7.60×10^{-7}	59
	6	6.80×10^{19}	6.20×10^{-6}	64
	7	6.20×10^{17}	4.80×10^{-5}	95
	8	2.10×10^{19}	6.90×10^{-6}	79
	9	5.70×10^{20}	4.90×10^{-6}	72
	10	6.40×10^{20}	1.30×10^{-6}	66
	11	1.90×10^{21}	7.60×10^{-7}	61
	12	6.30×10^{18}	1.4×10^{-4}	67
	13	3.10×10^{19}	9.4×10^{-6}	41
	14	8.90×10^{19}	4.6×10^{-6}	32
	15	3.60×10^{20}	2.4×10^{-6}	29
	16	1.00×10^{21}	1.7×10^{-6}	25
	17	1.02×10^{20}	2.4×10^{-6}	35
	18	4.90×10^{20}	1.9×10^{-6}	45
	19	9.20×10^{19}	2.6×10^{-6}	38
	20	1.80×10^{20}	2.0×10^{-6}	36
	21	7.40×10^{20}	1.6×10^{-6}	42
	22	6.70×10^{17}	9.60×10^{-5}	94
	23	4.90×10^{19}	1.30×10^{-5}	88
	24	3.70×10^{20}	7.90×10^{-6}	67
	25	9.80×10^{20}	3.30×10^{-6}	46
	26	2.40×10^{21}	9.60×10^{-7}	45
	27	2.80×10^{20}	8.30×10^{-6}	54
	28	1.80×10^{20}	6.70×10^{-6}	58
EX 12a	29	4.50×10^{19}	2.80×10^{-5}	15
	30	3.70×10^{19}	3.40×10^{-5}	9

表13-1

	No	母体	添加元素		添加元素	
			元素名	添加量 (at%)	元素名	添加量 (at%)
実 施 例 13	31	Si	Bi	0.1	Ti	0.1
	32	Si	Bi	0.5	Ti	0.5
	33	Si	Bi	1.5	Ti	1.5
	34	Si	Bi	3	Ti	3
	35	Si	Bi	6	Ti	6
	36	Si	Bi	1.5	V	1.5
	37	Si	Bi	1.5	Mn	1.5
	38	Si	Bi	1.5	Fe	1.5
	39	Si	Bi	1.5	Co	1.5
	40	Si	Bi	0.1	Ni	0.1
	41	Si	Bi	0.5	Ni	0.5
	42	Si	Bi	1.5	Ni	1.5
	43	Si	Bi	3	Ni	3
	44	Si	Bi	6	Ni	6
	45	Si	Bi	1.5	Cu	1.5
	46	Si	Bi	0.1	La	0.1
	47	Si	Bi	0.5	La	0.5
	48	Si	Bi	1.5	La	1.5
	49	Si	Bi	3	La	3
	50	Si	Bi	6	La	6
	51	Si	Bi	1.5	Ce	1.5
	52	Si	Bi	1.5	Pr	1.5
	53	Si	Bi	1.5	Nd	1.5
	54	Si	Bi	1.5	Sm	1.5
	55	Si	Bi	1.5	Dy	1.5
	56	Si	P	1.5	Ni	1.5
	57	Si	O	0.75	Ni	1.5
	58	Si	N	1.5	Ni	1.5
EX 13a	59	Si-Ge	P	3		
	60	Si-Ge	Bi	3		

表13-2

	No	キャリア 濃 度 $n(\text{M}/\text{m}^3)$	特 性	
			電気抵抗率 $\rho(\Omega\text{m})$	熱伝導率 $K(\text{W}/\text{m}\cdot\text{K})$
実 施 例 13	31	7.90×10^{17}	3.60×10^{-4}	93
	32	3.70×10^{19}	2.60×10^{-5}	68
	33	2.40×10^{20}	4.80×10^{-6}	45
	34	5.70×10^{20}	2.4×10^{-6}	37
	35	1.60×10^{21}	8.20×10^{-7}	32
	36	6.30×10^{19}	6.20×10^{-6}	41
	37	7.20×10^{19}	6.50×10^{-6}	39
	38	7.20×10^{19}	6.50×10^{-6}	39
	39	7.80×10^{19}	8.60×10^{-6}	34
	40	4.10×10^{18}	7.90×10^{-4}	42
	41	8.60×10^{19}	4.70×10^{-6}	42
	42	7.40×10^{20}	2.0×10^{-6}	42
	43	7.40×10^{20}	1.3×10^{-6}	38
	44	7.40×10^{20}	1.1×10^{-6}	33
	45	4.60×10^{20}	3.40×10^{-6}	48
	46	2.70×10^{18}	4.20×10^{-4}	68
	47	6.90×10^{19}	9.40×10^{-5}	34
	48	3.50×10^{20}	7.4×10^{-6}	31
	49	6.70×10^{20}	5.2×10^{-6}	29
	50	1.40×10^{21}	2.6×10^{-6}	27
	51	3.90×10^{20}	6.8×10^{-6}	29
	52	4.60×10^{20}	5.6×10^{-6}	27
	53	4.10×10^{20}	6.2×10^{-6}	33
	54	4.70×10^{20}	5.8×10^{-6}	30
	55	5.30×10^{20}	5.0×10^{-6}	34
	56	8.90×10^{20}	4.0×10^{-6}	41
	57	6.90×10^{20}	4.8×10^{-6}	45
	58	6.50×10^{20}	5.4×10^{-6}	44
EX 13a	59	1.02×10^{20}	3.80×10^{-5}	8
	60	9.70×10^{19}	2.60×10^{-5}	13

実施例14

シリコン系導電材料を作製するため、高純度単結晶Si(10N)と表14-1、表14-2に示すような元素を所定の割合で秤量した後、Arガス雰囲気中で通常にアーク溶解してその直後に上から冷し金で抑えて急冷した試料を作製した。また、比較のために通常にアーク溶解した試料を1000℃程度で熱処理して結晶を粒成長させた比較試料を作成した。

アーク溶解ルツボの形状は、図6に示すように逆円錐台形で上部内径60mm、底部内径40mm、深さ30mmであり、冷し金は銅製で丁度このルツボに入る寸法形状であるが、冷却効率を上げるために、熱容量が大きくなるように厚み50mmに加工したものを使用した。

得られたボタン状のインゴットの寸法形状は、外径40mm×4mmであった。このインゴットを5×5×3mm、10×10×2mm、外径10×2mmの形状に切断加工して、それぞれキャリア濃度、電気抵抗率、熱伝導率を測定した。それらの測定結果を表14-1、表14-2に示す。

平均結晶粒径は、試料を研磨後化学エッチングして測定した。通常にアーク溶解した試料の平均結晶粒径は10~20μm程度であった。また、結晶粒内と結晶粒界の添加元素の析出状態についてEPMAにより観察した結果、急冷試料では添加元素が粒界に沿って分散して存在しているが、急冷しない2種の試料ではほぼ連続的に粒界に沿って帯状に点在していた。

実施例15

N型Si半導体を作製するため、高純度単結晶Si(10N)と表15-1、表15-2に示すような元素を所定の割合で秤量した後、Arガス雰囲気中で通常にアーク溶解した試料と、アーク溶解直後に上から冷し金で抑えて急冷した試料の2種類を作製した。また、比較のために通常にアーク溶解した試料を1000℃程度で熱処理して結晶を粒成長させた比較試料を作成した。アーク溶解後の急冷方法は実施例14と同じである。

得られたボタン状のインゴットの寸法形状は、外径 $40\times 4\text{mm}$ であった。該インゴットを $5\times 5\times 3\text{mm}$ 、 $10\times 10\times 2\text{mm}$ 、外径 $10\times 2\text{mm}$ の形状に切断加工して、それぞれキャリア濃度、電気抵抗率、熱伝導率を測定した。それらの測定結果を表15-1、表15-2に示す。

平均結晶粒径は、試料を研磨後化学エッチングして測定した。通常にアーク溶解した試料の平均結晶粒径は $10\sim 20\mu\text{m}$ 程度であった。また、結晶粒内と結晶粒界の添加元素の析出状態についてEPMAにより観察した結果、急冷試料では添加元素が粒界に沿って分散して存在しているが、急冷しない2種の試料ではほぼ連続的に粒界に沿って帯状に点在していた。

表14-1

	No	母体	添加元素、添加量		平均結晶 粒径 (μm)	特 性	
			添加 元素	添加量 (at%)		電気抵抗率 $\rho(\Omega\cdot\text{m})$	熱伝導率 $K(\text{W/mK})$
急 冷	1	Si	Al	0.10	4.5	5.0×10^{-5}	37.7
	2	Si	Al	1.0	3.4	8.4×10^{-6}	33.7
	3	Si	Al	3.0	2.8	7.4×10^{-6}	29.3
	4	Si	Al	5.0	2.2	3.0×10^{-6}	26
	5	Si	Ga	3.0	3.1	6.4×10^{-6}	21.7
	6	Si	In	3.0	2.5	6.8×10^{-6}	18
	7	Si	Zn	1.5	3.2	4.6×10^{-6}	20
	8	Si	Al Y	1.5 0.5	2.7	7.8×10^{-6}	17
	9	Si	Y	3.0	4.8	6.4×10^{-6}	19
	10	Si	Mo	3.0	2.2	8.6×10^{-6}	17.3
	11	Si	Zr	3.0	3.5	6.0×10^{-6}	17.7
	12	Si	Be	3.0	2.8	4.6×10^{-6}	32
	13	Si	Mg	3.0	4.3	5.2×10^{-6}	27

表14-2

	No	母体	添加元素、添加量		平均結晶 粒径 (μm)	特 性	
			添加 元素	添加量 (at%)		電気抵抗率 $\rho(\Omega\cdot\text{m})$	熱伝導率 $K(\text{W/mK})$
非 急 冷 （ 熱 処 理 品 ）	16	Si	Al	3.0	15	9.3×10^{-6}	48
	17	Si	Ga	3.0	18	7.0×10^{-6}	37
	18	Si	Al Y	1.5 0.5	11	9.7×10^{-6}	32
	19	Si	Mo	3.0	17	1.6×10^{-5}	30
	20	Si	Be	3.0	19	9.3×10^{-6}	45
	21	Si	Al	3.0	46	1.97×10^{-5}	67
	22	Si	Ga	3.0	53	8.3×10^{-6}	63
	23	Si	Al Y	1.5 0.5	35	1.07×10^{-5}	57
	24	Si	Mo	3.0	56	1.8×10^{-5}	48
	25	Si	Be	3.0	68	1.2×10^{-5}	51

表15-1

	No	母体	添加元素、添加量		平均結晶 粒径 (μm)	特 性	
			添加 元素	添加量 (at%)		電気抵抗率 $\rho(\Omega\cdot\text{m})$	熱伝導率 $K(\text{W/mK})$
急 <							

表15-2

	No	母体	添加元素、添加量		平均結晶 粒径 (μm)	特 性	
			添加 元素	添加量 (at%)		電気抵抗率 $\rho(\Omega\cdot\text{m})$	熱伝導率 $K(\text{W/mK})$
非 急 冷 （ 熱 処 理 品 ）	41	Si	P	3.0	14	6.5×10^{-6}	48
	42	Si	Bi	3.0	17	4.5×10^{-6}	37
	43	Si	P	1.5	12	7.0×10^{-6}	27
			Nd	0.5			
	44	Si	Fe	3.0	15	5.8×10^{-6}	34
	45	Si	La	3.0	12	1.1×10^{-5}	28
	46	Si	P	3.0	36	7.0×10^{-6}	63
	47	Si	Bi	3.0	58	4.3×10^{-6}	52
	48	Si	P	1.5	27	6.5×10^{-6}	47
			Nd	0.5			
	49	Si	Fe	3.0	39	8.8×10^{-6}	42
	50	Si	Nd	3.0	46	1.3×10^{-5}	37

実施例16

P型Si半導体を作製するため、高純度単結晶Si(10N)と表16-1に示す種々の元素を所定の割合で秤量した後、Arガス雰囲気中でアーク溶解した。得られたボタン状のインゴットを粗粉碎、ディスクミル粉碎した後、ジェットミル粉碎して表1に示す平均粒径の粉末を作製した後、表16-2、16-3に示すホットプレス条件で3時間保持し、表16-2に示す種々の気孔率を有する焼結体を作製した。

また、得られたボタン状のインゴットをAr雰囲気中で50時間メカニカルアロイングした後、表16-2、表16-3に示すホットプレス条件で3時間保持し、表16-3に示す種々の平均結晶粒径を有する焼結体を作製した。

得られた焼結体を $5 \times 5 \times 5 \text{ mm}$ 、 $10 \times 10 \times 2 \text{ mm}$ 、外径 $10 \times 2 \text{ mm}$ の形状に切断加工して、それぞれキャリア濃度、電気抵抗率、熱伝導率を測定した。それらの測定結果を表16-1、表16-2、表16-3に示す。

実施例17

N型Si半導体を作製するため、高純度単結晶Si(10N)と表17-1に示す種々の元素を所定の割合で秤量した後、Arガス雰囲気中でアーク溶解した。得られたボタン状のインゴットを粗粉碎、ディスクミル粉碎した後、ジェットミル粉碎して表17-1に示す平均粒径の粉末を作製した後、表17-2に示すホットプレス条件で3時間保持し、表17-3に示す種々の気孔率を有する焼結体を作製した。

また、得られたボタン状のインゴットをAr雰囲気中で50時間メカニカルアロイングした後、表17-3に示すホットプレス条件で3時間保持し、表17-5に示す種々の平均結晶粒径を有する焼結体を作製した。得られた焼結体を実施例1と同じ寸法に加工して各種測定用の試料を作製した。熱電特性の測定条件は実施例1と同一である。それらの測定結果を表17-2と表17-3に示す。

表16-1

	サンプル No	母体	添加元素、添加量		キャリア 濃 度 (M/m ³)	平均粉碎 粒 径 μm
			添加元素	添加量 (at%)		
実 施 例 16	1	Si	Al	3.0	1.1×10^{21}	2.7
	2	Si	Ga	3.0	1.2×10^{21}	3.0
	3	Si	Zn	3.0	1.8×10^{21}	2.8
	4	Si	Be	3.0	1.0×10^{21}	3.2
	5	Si	Mo	3.0	0.9×10^{21}	2.9
	6	Si	Al Mo	1.5 1.5	1.0×10^{21}	3.0

表16-2

	No	サン プル No	ホットプレス 条 件		気孔率 %	平均結 晶粒径 μm	特 性	
			温度 $^{\circ}\text{C}$	圧力 MP			電気抵抗率 $\rho(\Omega\text{m})$	熱伝導率 K (W/mK)
実 施 例 16	1	1	----	----	0	15	1.2×10^{-5}	56
	2	1	1000	49	47	3	2.8×10^{-5}	19
	3	1	1000	98	40	4	1.5×10^{-5}	24
	4	1	1000	196	32	5	1.4×10^{-5}	33
	5	1	1000	294	26	5	1.3×10^{-5}	37
	6	1	1200	49	15	8	1.3×10^{-5}	42
	7	1	1200	98	11	9	1.3×10^{-5}	44
	8	1	1200	147	8	10	1.3×10^{-5}	46
	9	1	1200	196	6	12	1.2×10^{-5}	47
	10	1	1200	245	5	13	1.2×10^{-5}	50
	11	1	1250	245	2	15	1.2×10^{-5}	55
	12	2	1000	196	28	6	1.4×10^{-5}	36
	13	3	1000	196	31	6	1.4×10^{-5}	34

表16-3

	No	サン プル No	ホットプレス 条 件		気孔率 %	平均結 晶粒径 μm	特 性	
			温度 $^{\circ}\text{C}$	圧力 MP			電気抵抗率 $\rho(\Omega\text{m})$	熱伝導率 $K(\text{W/mK})$
実 施 例 16	14	1	800	294	12	0.05	3.3×10^{-5}	19
	15	1	900	245	10	0.10	2.1×10^{-5}	21
	16	1	1000	196	10	0.90	1.6×10^{-5}	24
	17	1	1100	98	9	2.4	1.4×10^{-5}	27
	18	1	1200	49	8	5.0	1.3×10^{-5}	32
	19	1	1250	24	7	8.4	1.2×10^{-5}	45
	20	2	1100	98	8	3.1	1.4×10^{-5}	29
	21	3	1100	98	8	2.8	1.5×10^{-5}	27
	22	4	800	294	15	0.11	3.6×10^{-5}	20
	23	4	900	294	8	0.35	2.6×10^{-5}	22
	24	5	800	294	19	0.12	3.7×10^{-5}	21
	25	5	900	294	11	0.31	3.0×10^{-5}	24
	26	6	800	294	9	0.14	3.4×10^{-5}	23

表17-1

	サンプル No	母体	添加元素、添加量		キャリア 濃 度 (M/m ³)	平均粉碎 粒 径 μm
			添加元素	添加量 (at%)		
実 施 例 17	7	Si	P	3.0	2.8×10^{20}	2.6
	8	Si	Sb	3.0	2.8×10^{20}	2.8
	9	Si	Bi	3.0	3.5×10^{20}	2.8
	10	Si	Cr	3.0	3.4×10^{20}	3.5
	11	Si	La	3.0	3.5×10^{20}	2.9
	12	Si	P Cr	1.5 1.5	3.0×10^{20}	3.4
	13	Si	P Cr La	1.0 1.0 1.0	3.2×10^{20}	3.1

表17-2

	No	サン プル No	ホットプレス 条 件		気孔率 %	平均結 晶粒径 μm	特 性	
			温度 $^{\circ}\text{C}$	圧力 MP			電気抵抗率 $\rho(\Omega\text{m})$	熱伝導率K (W/mK)
実 施 例 17	27	7	----	----	0	14	1.3×10^{-5}	30
	28	7	1000	49	45	3	2.9×10^{-5}	9
	29	7	1000	98	40	4	1.9×10^{-5}	13
	30	7	1000	196	31	5	1.7×10^{-5}	15
	31	7	1000	294	24	6	1.6×10^{-5}	17
	32	7	1200	49	17	8	1.4×10^{-5}	19
	33	7	1200	98	13	9	1.4×10^{-5}	21
	34	7	1200	147	9	10	1.4×10^{-5}	22
	35	7	1200	196	7	12	1.4×10^{-5}	23
	36	7	1200	245	5	13	1.3×10^{-5}	25
	37	7	1250	245	2	14	1.3×10^{-5}	29
	38	8	1000	196	27	6	1.6×10^{-5}	18
	39	9	1000	196	30	6	1.7×10^{-5}	17

表17-3

	No	サン プル No	ホットプレス 条 件		気孔率 %	平均結 晶粒径 μm	特 性	
			温度 $^{\circ}\text{C}$	圧力 MP			電気抵抗率 $\rho(\Omega\text{m})$	熱伝導率 $K(\text{W/mK})$
実 施 例 17	40	7	800	294	9	0.06	2.9×10^{-5}	13
	41	7	900	245	8	0.10	1.7×10^{-5}	16
	42	7	1000	196	7	1.0	1.6×10^{-5}	19
	43	7	1100	98	7	2.3	1.5×10^{-5}	21
	44	7	1200	49	5	5.0	1.4×10^{-5}	24
	45	7	1250	24	4	8.6	1.4×10^{-5}	26
	46	8	1100	98	5	3.4	1.5×10^{-5}	24
	47	9	1100	98	5	3.5	1.6×10^{-5}	23
	48	10	1000	196	11	1.4	2.5×10^{-5}	25
	49	11	1000	196	9	1.8	1.6×10^{-5}	17
	50	12	1000	196	9	1.5	1.8×10^{-5}	24
	51	12	1100	98	8	2.4	1.6×10^{-5}	27
	52	13	1000	196	8	1.2	1.1×10^{-5}	21

実施例18

P型Si半導体を作製するために、高純度Si(10N)または低純度Si(3N)と表18に示すSi系化合物を所定の割合で配合した後、Arガス雰囲気中でアーク溶解した。また、添加量はキャリア濃度が $10^{20}(\text{M}/\text{m}^3)$ になるよう配合して溶解した。得られたボタン状のインゴットを $5 \times 5 \times 5\text{mm}$ 、 $10 \times 10 \times 2\text{mm}$ 、外径 $10 \times 2\text{mm}$ の形状に切断加工し、それぞれのキャリア濃度、電気抵抗率、熱伝導率を測定した。それらの測定結果を表18に示す。

なお、表18から分かるように、添加元素をSi化合物とした場合は、溶解後分析値が示すように溶解時の添加元素の蒸発・飛散が少なく95%以上残り、添加量の正確な制御が可能である。

実施例19

N型Si半導体を作製するために、高純度Si(10N)または低純度(3N)と表19に示すSi系化合物を所定の割合で配合した後、Arガス雰囲気中でアーク溶解した。また、添加量はキャリア濃度が $10^{20}(\text{M}/\text{m}^3)$ になるよう配合して溶解した。得られたボタン状のインゴットを $5 \times 5 \times 5\text{mm}$ 、 $10 \times 10 \times 2\text{mm}$ 、外径 $10 \times 2\text{mm}$ の形状に切断加工し、それぞれのキャリア濃度、電気抵抗率、熱伝導率を測定した。それらの測定結果を表19に示す。

なお、表19から分かるように、添加元素をSi化合物とした場合は、溶解後分析値が示すように溶解時の添加元素の蒸発・飛散が少なく95%以上残り、添加量の正確な制御が可能である。

表18

No	母材 Siの 純度	添加元素			溶解後 分析値 (at%)	キャリア 濃 度 $n(\text{M}/\text{m}^3)$	特 性	
		元素 名	添加物	添加 元素の 添加量 (at%)			電気抵抗 率 $\rho(\Omega\text{m})$	熱伝導率 $\kappa(\text{w}/\text{mk})$
1	10N	Al	Al_4Si	3.00	2.95	1.6×10^{20}	4.0×10^{-6}	51
2	10N	B	B_4Si	3.00	2.82	1.0×10^{20}	6.4×10^{-6}	43
3	10N	Mg	Mg_2Si	3.00	2.89	3.2×10^{20}	5.6×10^{-6}	53
4	10N	Ba	Ba_2Si	3.00	2.91	2.5×10^{20}	1.4×10^{-5}	39
5	3N	Al	Al_4Si	3.00	2.94	1.5×10^{20}	4.0×10^{-6}	51
6	10N	B	B_4Si	3.00	2.95	1.0×10^{20}	4.4×10^{-6}	42
7	10N	Y	Y_3Si_5	3.00	2.85	1.2×10^{20}	8.4×10^{-6}	49
8	10N	Mo	Mo_3Si	3.00	2.91	1.8×10^{20}	6.2×10^{-6}	19
9	10N	Al,B	AlB_2	3.00	2.65	8.7×10^{19}	9.2×10^{-6}	48
10	3N	Al	Al	3.00	2.35	9.9×10^{19}	7.2×10^{-6}	55

表19

No	母材 Siの 純度	添加元素			溶解後 分析値 (at%)	キャリア 濃 度 $n(\text{M}/\text{m}^3)$	特 性	
		元素 名	添加物	添加 元素の 添加量 (mol%)			電気抵抗率 $\rho(\Omega\text{m})$	熱伝導率 $\kappa(\text{w}/\text{mk})$
11	10N	P	SiP	3.00	2.91	1.3×10^{20}	6.9×10^{-6}	42
12	10N	S	SiS ₂	3.00	2.92	1.9×10^{20}	1.0×10^{-5}	68
13	10N	O	SiO ₂	3.00	2.95	1.8×10^{20}	9.8×10^{-6}	75
14	10N	As	SiAs ₂	3.00	2.86	1.0×10^{20}	1.2×10^{-6}	82
15	3N	N	Si ₃ N ₄	3.00	2.95	1.8×10^{20}	4.3×10^{-6}	56
16	3N	P	SiP	3.00	2.92	1.4×10^{20}	7.1×10^{-6}	41
17	10N	Co	CoSi	3.00	2.92	2.1×10^{20}	8.2×10^{-6}	45
18	10N	Ce	CeSi ₂	3.00	2.86	1.6×10^{20}	9.3×10^{-6}	36
19	10N	P,O	P ₂ O ₅	3.00	1.95	6.3×10^{19}	7.8×10^{-6}	62
20	10N	P,S	P ₂ S ₅	3.00	2.13	7.5×10^{19}	8.7×10^{-6}	85
21	10N	P	P	3.00	2.32	7.3×10^{19}	4.8×10^{-5}	62

実施例20

シリコン系導電材料を作製するため、高純度単結晶Si(10N)基板にイオンビーム装置を用いて、一本の細線を引くごとく、所定幅、深さにわたってSi中にBが3原子%含有されるようにドーブしたのち、当該ドーブした箇所の電気抵抗を測定した結果、 $10^{-5}(\Omega \cdot \text{m})$ クラスの電気抵抗率を示し、先の溶融によりBを3原子%含有する導電材料と同等の特性を示すことが分かった。

産業上の利用可能性

この発明によるシリコン系導電材料は、ダイヤモンド型結晶構造を有するSiに、所要の各種元素、遷移金属元素や希土類元素を添加し、添加元素の種類と添加量を適宜選定して調整することによって、電気抵抗を下げる事が可能であり、さらに、急冷して半導体の平均結晶粒径が微細になり、金属もしくは半金属伝導を示す粒界相が分散する構成となすことにより、電気抵抗率が $10^{-5}(\Omega \cdot m)$ 以下と優れた導電性を有するシリコン系導電材料が得られ、さらにイオン注入法などにより、他元素原子がSiの格子間にほぼ分散したような状態を実現することによっても、電気抵抗率が $10^{-5}(\Omega \cdot m)$ 以下の優れた導電性を有する導電材料を得ることが可能である。

この発明によるシリコン系導電材料の用途、使用形態は、導電性を必要とするあらゆる用途に適用可能で、かかる用途に応じて板状、棒状、球体、微粒子などあらゆる形態を取り得るもので、例えば、所要の元素とともに溶融した原料から板材、棒材、線材、あるいは所要形状の導電部品として成形するほか、気相成長法による成膜、パターンニングしたり、シリコン基板にPやBをイオンビームで注入、パターンニングして導通経路を自由に形成することができる。

請求の範囲

1. Siに少なくとも他元素の1種を0.001原子%以上含有し、電気抵抗率 ρ が $1 \times 10^{-3}(\Omega \cdot m)$ 以下であるシリコン系導電材料。
2. 請求項1において、半導体結晶粒子相とバルク中で分散する金属又は半金属の伝導体結晶粒界相とからなるシリコン系導電材料。
3. 請求項1において、他元素原子がSiの格子間にほぼ分散したシリコン系導電材料。
4. 請求項1から請求項3において、他元素が、
添加元素A(Be,Mg,Ca,Sr,Ba,Zn,Cd,Hg,B,Al,Ga,In,Tl)、
遷移金属元素 $M_1(M_1;Y,Mo,Zr)$ の各群の元素の単独又は複合であるシリコン系導電材料。
5. 請求項1から請求項3において、他元素が、
添加元素B(N,P,As,Sb,Bi,O,S,Se,Te)、遷移金属元素 $M_2(M_2;Ti,V,Cr,Mn,Fe,Co,Ni,Cu,Nb,Ru,Rh,Pd,Ag,Hf,Ta,W,Re,Os,Ir,Pt,Au)$ 、希土類元素 $RE(RE;La,Ce,Pr,Nd,Pm,Sm,Eu,Gd,Tb,Dy,Ho,Er,Yb,Lu)$ の各群の元素の単独又は複合であるシリコン系導電材料。
6. 請求項1から請求項3において、他元素が、添加元素A(Be,Mg,Ca,Sr,Ba,Zn,Cd,Hg,B,Al,Ga,In,Tl)、添加元素B(N,P,As,Sb,Bi,O,S,Se,Te)、遷移金属元素 $M_1(M_1;Y,Mo,Zr)$ 、
遷移金属元素 $M_2(M_2;Ti,V,Cr,Mn,Fe,Co,Ni,Cu,Nb,Ru,Rh,Pd,Ag,Hf,Ta,W,Re,Os,Ir,Pt,Au)$ 、希土類元素

RE(RE;La,Ce,Pr,Nd,Pm,Sm,Eu,Gd,Tb,Dy,Ho,Er,Yb,Lu)の各群の元素の単独又は複合であるシリコン系導電材料。

7. 請求項1から請求項6において、他添加元素を0.1原子%~25原子%含有し、電気抵抗率 ρ が $1 \times 10^{-5}(\Omega \cdot m)$ 以下であるシリコン系導電材料。
8. 請求項1から請求項7において、形態がリボン状、板状、棒状、球体であるシリコン系導電材料。
9. 請求項1から請求項7において、形態が基板上に成膜された薄膜であるシリコン系導電材料。
10. 請求項1から請求項7において、形態が単結晶または多結晶Si基板であり、導電性を要する箇所のみ添加元素が含有されたシリコン系導電材料。
11. 請求項10において、イオン注入法で所要添加元素が所要パターンでSi基板内にドーピングされたシリコン系導電材料。
12. 請求項11において、添加元素がBまたはPであるシリコン系導電材料。
13. 請求項1から請求項7において、形態が単結晶または多結晶Si基板であり、所要添加元素がドーピングされた単結晶または多結晶Si基板を他基板と接続したシリコン系導電材料。
14. 請求項1から請求項7において、微粒子化して金属または合金のバルクあるいは粉末中に分散させたシリコン系導電材料。
15. 請求項1から請求項7において、微粒子化して樹脂材料内に分散させたシリコン系導電材料。
16. 請求項1から請求項7において、微粒子化してセラミックスあるいはガラス質基材内に分散させたシリコン系導電材料。

17. 請求項1から請求項7において、金属または合金のバルクあるいは粉末、樹脂材料、セラミックスあるいはガラス質基材から選択される混合材料内に分散させたシリコン系導電材料。
18. 請求項1から請求項7において、微粒子化して金属または合金のバルクあるいは粉末、樹脂材料、セラミックスあるいはガラス質基材から選択される混合材料内に分散させたペーストからなり、所要面に成形固化されたシリコン系導電材料。
19. Siに少なくとも他元素の1種を0.001at%以上含有するように溶解した熔融物を急冷して、半導体結晶粒子相と、バルク中で分散する金属又は半金属の伝導体結晶粒界相とからなる組織を得るシリコン系導電材料の製造方法。
20. 請求項19において、急冷方法が冷やし金で急冷するシリコン系導電材料の製造方法。
21. 請求項19において、急冷方法が回転ロールに接触させて超急冷して大半あるいは全てをアモルファス状にした後熱処理するシリコン系導電材料の製造方法。
22. 請求項21において、超急冷した後熱処理するシリコン系導電材料の製造方法。
23. 請求項19において、急冷方法が熔融物を急冷して平均結晶粒径を $0.1\mu\text{m}\sim 5\mu\text{m}$ となすシリコン系導電材料の製造方法。
24. Siに少なくとも他元素の1種を0.001at%以上含有するように溶解した熔融物を冷却後に熱処理して、半導体結晶粒子相と、バルク中で分散する金属又は半金属の伝導体結晶粒界相とからなる組織を得るシリコン系導電材料の製造方法。

25. 単結晶または多結晶Si基板にイオン注入法で所要添加元素をドーピングして、ドーピングした箇所を導電体となすシリコン系導電材料の製造方法。
26. 請求項1から請求項7のいずれかからなるSi微粒子を、金属または合金のバルクあるいは粉末、樹脂材料、セラミックスあるいはガラス質基材から選択される混合材料内に分散させてペースト状となし、所要面に成形し固化したシリコン系導電材料の製造方法。
27. 請求項1から請求項7のいずれかからなるシリコン系導電材料を、気相成長法により薄膜に形成するシリコン系導電材料の製造方法。

1/6

Fig. 1A

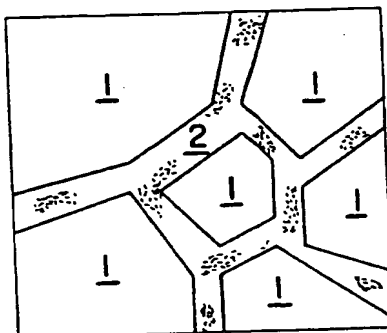
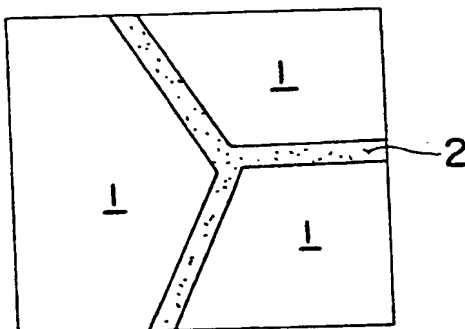
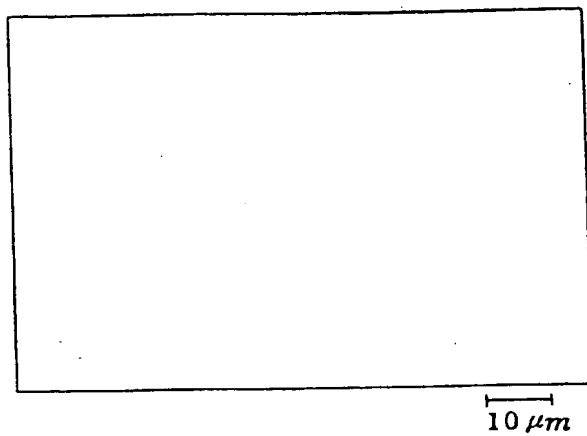


Fig. 1B

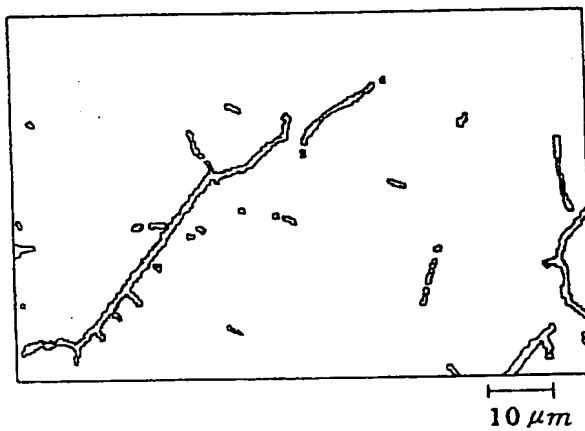


2/6

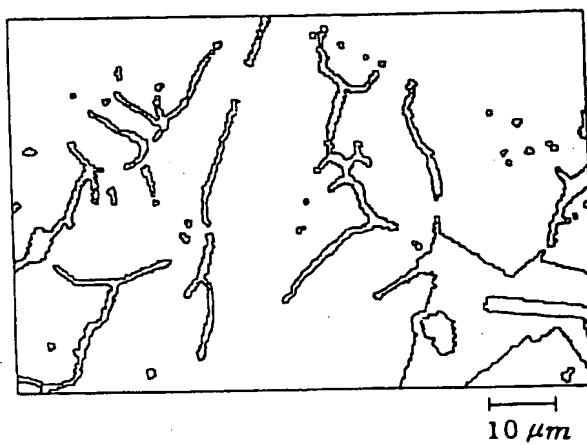
Fig,2A



Fig,2B

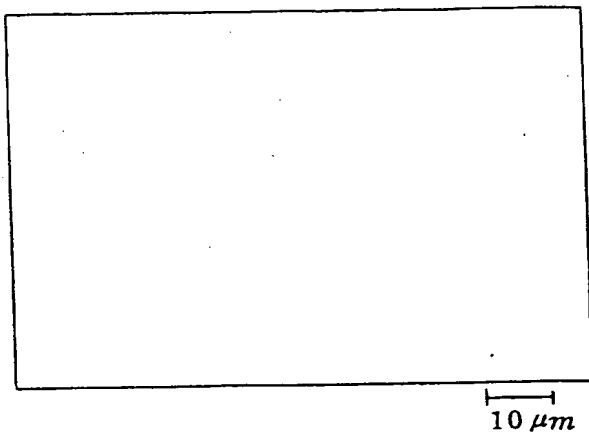


Fig,2C

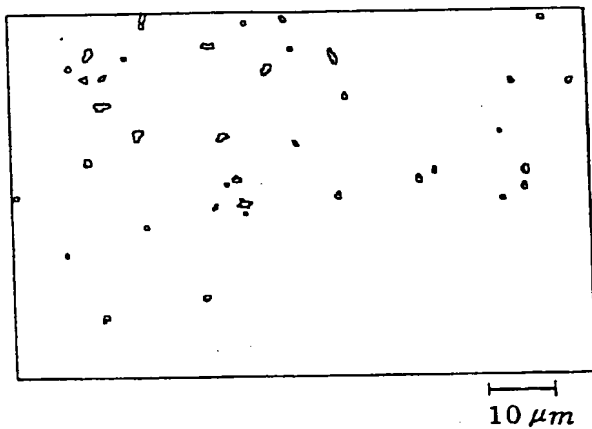


3/6

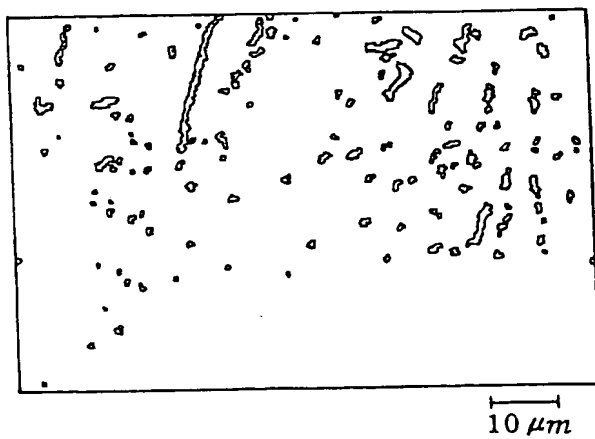
Fig,3A



Fig,3B

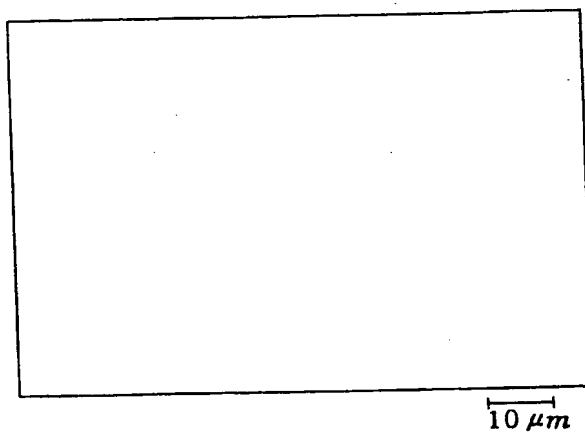


Fig,3C

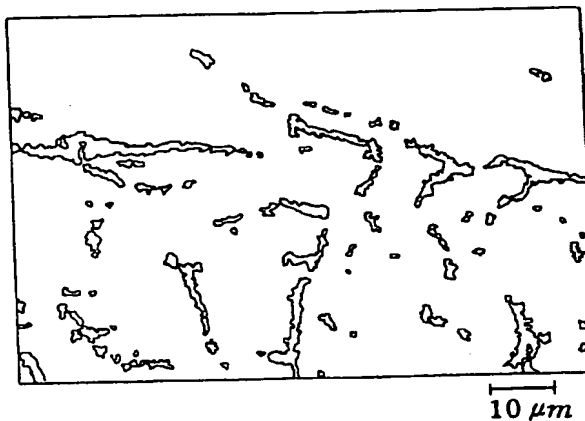


4/6

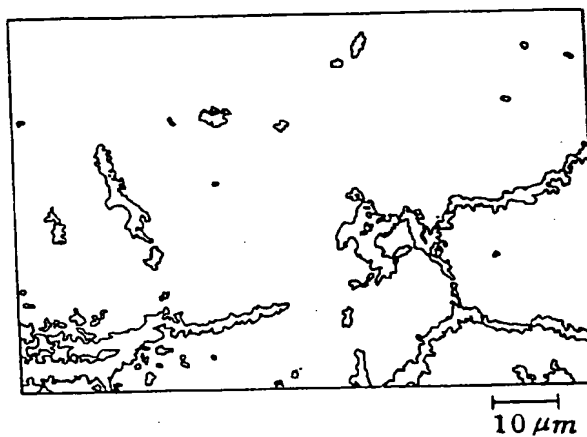
Fig,4A



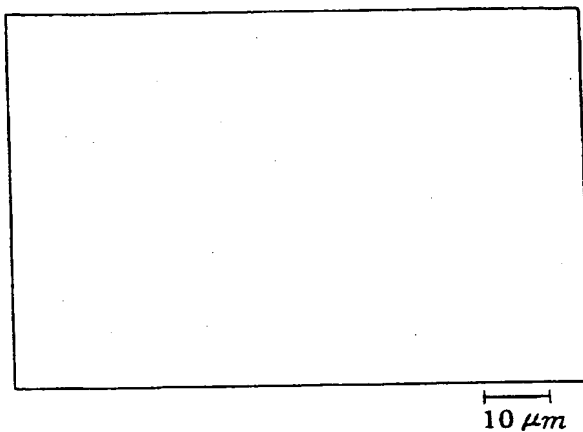
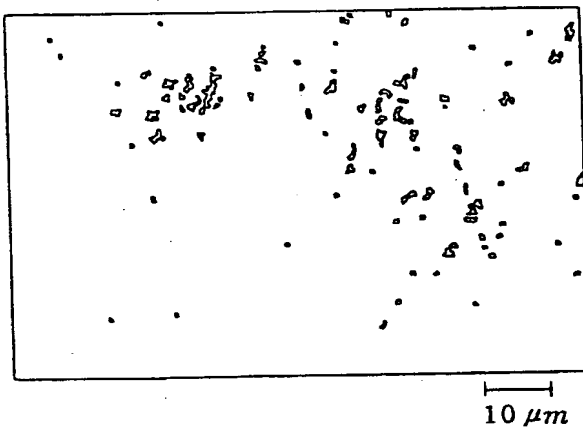
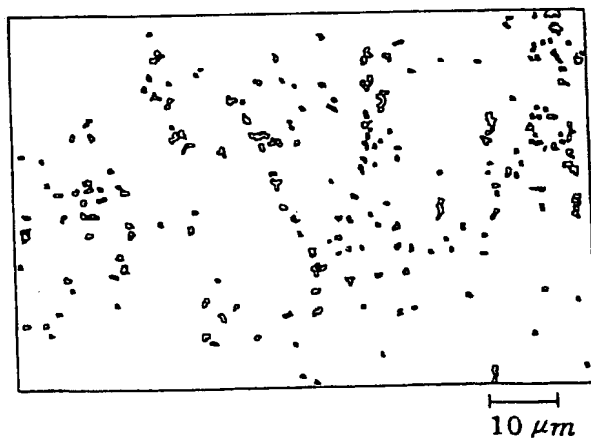
Fig,4B



Fig,4C

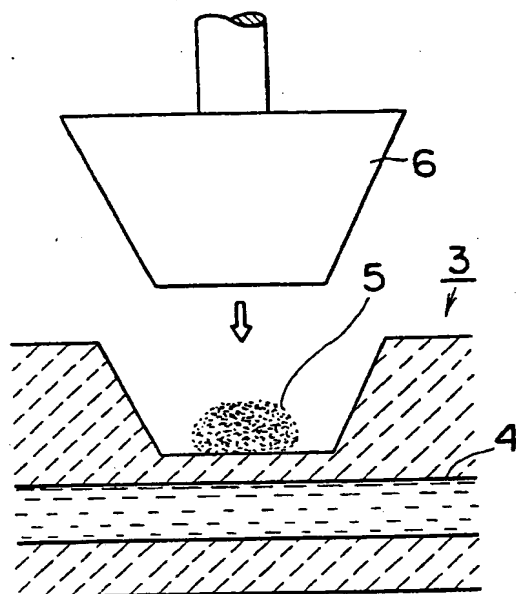


5/6

Fig, 5A*Fig, 5B**Fig, 5C*

6/6

Fig. 6



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/03642

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁶ H01L35/14, H01L21/44, H01L35/34, H01L29/43, H01L21/28

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁶ H01L35/14, H01L21/44, H01L35/34, H01L29/43, H01L21/28

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1998 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1998

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-1998

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 3-8707, A (Mitsubishi Metal Corp.), 16 January, 1991 (16. 01. 91), Page 3, upper left column, line 4 to column 6, upper left column, line 13 & DE, 4017776, C2	1, 5, 6, 8, 9
X	JP, 3-74885, A (Mitsubishi Metal Corp.), 29 March, 1991 (29. 03. 91), Page 3, upper left column, line 9 to page 5, upper right column, line 6 & EP, B1, 413324 & US, 5057161, A & DE, 69017556, E	1, 5, 6, 8, 9
X	JP, 7-321044, A (Fujitsu Ltd.), 8 December, 1995 (08. 12. 95), Column 2, line 50 to column 4, line 43 (Family: none)	1, 3, 4, 6, 7, 9, 10, 27
Y		11, 12

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not
 considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is
 cited to establish the publication date of another citation or other
 special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other
 means
 "P" document published prior to the international filing date but later than
 the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority
 date and not in conflict with the application but cited to understand
 the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be
 considered novel or cannot be considered to involve an inventive step
 when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be
 considered to involve an inventive step when the document is
 combined with one or more other such documents, such combination
 being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
9 November, 1998 (09. 11. 98)Date of mailing of the international search report
17 November, 1998 (17. 11. 98)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/03642

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 4-716, A (Fujitsu Ltd.), 6 January, 1992 (06. 01. 92), Page 1, lower left column, lines 5 to 14 (Family: none)	25
Y		11, 12
X	JP, 4-137619, A (Canon Inc.), 12 May, 1992 (12. 05. 92), Page 1, lower left column, lines 5 to 15 (Family: none)	25
Y		11, 12
X	JP, 63-119589, A (Hitachi, Ltd.), 24 May, 1988 (24. 05. 88), Page 3, upper right column, line 7 to page 4, lower right column, line 18 (Family: none)	19-24
X	JP, 1-276678, A (Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.), 7 November, 1989 (07. 11. 89), Page 2, upper right column, line 4 to lower right column, line 12 (Family: none)	19-23

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁶ H01L35/14 Int. Cl⁶ H01L21/44
 Int. Cl⁶ H01L35/34 Int. Cl⁶ H01L29/43
 Int. Cl⁶ H01L21/28

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁶ H01L35/14 Int. Cl⁶ H01L21/44
 Int. Cl⁶ H01L35/34 Int. Cl⁶ H01L29/43
 Int. Cl⁶ H01L21/28

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1998年
 日本国公開実用新案公報 1971-1996年
 日本国登録実用新案公報 1994-1998年
 日本国実用新案登録公報 1996-1998年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P, 3-8707, A (三菱金属株式会社) 16. 1月. 1991 (16. 01. 91), 第3頁左上欄第4行-第6頁左上欄第13行&DE, 4017776, C2	1, 5, 6, 8, 9
X	J P, 3-74885, A (三菱金属株式会社) 29. 3月. 1991 (29. 03. 91), 第3頁左上欄第9行-第5頁右上欄第6行&EP, B1, 413324&US, 5057161, A&DE, 69017556, E	1, 5, 6, 8, 9

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

09. 11. 98

国際調査報告の発送日

17.11.98

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
 栗野正明

4M

9353

電話番号 03-3581-1101 内線 3462

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P, 7-321044, A (富士通株式会社) 08. 12月. 1 995 (08. 12. 95), 第2欄第50行-第4欄第43行 (ファミリーなし)	1, 3, 4, 6, 7, 9, 10, 27
Y		11, 12
X	J P, 4-716, A (富士通株式会社) 06. 1月. 1992 (06. 01. 92), 第1頁左下欄第5-14行 (ファミリーなし)	25
Y		11, 12
X	J P, 4-137619, A (キャノン株式会社) 12. 5月. 1 992 (12. 05. 92), 第1頁左下欄第5-15行 (ファミ リーなし)	25
Y		11, 12
X	J P, 63-119589, A (株式会社日立製作所) 24. 5 月. 1988 (24. 05. 88), 第3頁右上欄第7行-第4頁 右下欄第18行 (ファミリーなし)	19-24
X	J P, 1-276678, A (出光石油化学株式会社) 07. 11 月. 1989 (07. 11. 89), 第2頁右上欄第4行-第2頁 右下欄第12行 (ファミリーなし)	19-23